

essigsäure-N'-cyclohexyl-thioamid (86 % d.Th. aus Ic, Ila, IVf und Va; Fp Hydrochlorid 234–235 °C);  $\alpha$ -Piperidino- $\beta$ -methylbuttersäure-N-cyclohexyl-seleno-amid (51 % d.Th. aus Id, Ila, IVg und Va; Fp 155–157 °C, Zers.); 1-Cyclohexyl-5-(2'-piperidino-2'-propyl)-tetrazol (97 % d.Th. aus Id, Ile, IVh und Va; Fp 127–128 °C); 1-Cyclohexyl-5-(1'-piperidino-1'-cyclohexyl)-tetrazol (96 % d.Th. aus IIb, IVh und Va; Fp 148,5–149,5 °C); N-n-Butyl-N-methoxy-carbonyl- $\alpha$ -amino- $\beta$ -methylbuttersäure-N'-cyclohexylamid (97 % d.Th. aus Ib, IIb, IVe (Methanol + Trockeneis) und Va; Fp 66–68 °C); 1-n-Butyl-5-isopropyl-4-N-cyclohexylimino-imidazolidin-2-on (85 % d.Th. aus Ib, IIb, IVi und Va, Fp 131–132 °C); eine Verbindung der Bruttoformel  $C_{15}H_{24}N_4S_2$ , vermutlich 1-Cyclohexyl-2-thioketo-4-piperidino-methyl-4-rhodan-1,3-diazetid (92 % d.Th. aus Id, Ila, IVj und Va; Fp 170–174 °C, Zers.).

Die allgemeine Anwendbarkeit des Kondensations-Prinzips wurde bis jetzt an ca. 50 Beispielen erprobt. Bei der bemerkenswert einfachen Reaktion werden drei, vier, fünf und mehr Reaktionsteilnehmer in einer einzigen Synthesestufe, meist in hervorragender Ausbeute, zu komplizierten Molekülen verknüpft.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 881]

## Aminosäure-thionester und Endothiopeptide

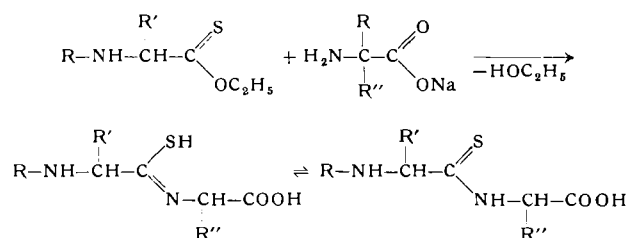
### 1. Mitteilung

Von Prof. Dr. W. RIED und cand. chem. W. von der EMDEN<sup>1)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Zur Thioacylierung von Aminogruppen eignen sich Verbindungen, in denen die Gruppierung C=S vorkommt, z. B. Dithioester, Dithioester und Thionester<sup>2)</sup>. Als treibende Kraft für die Bildung von Thioamiden ist die Aufrechterhaltung der Doppelbindung und Ausbildung der Struktur  $\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{N} \end{array}$  anzusehen, so daß es im Gegensatz zur Aeylierung nicht notwendig ist, den Thiocarbonylkohlenstoff zu positivieren.

Die bis jetzt unbekannten Endothiopeptide<sup>3)</sup> wurden erhalten durch Umsetzung von Aminosäuren mit den bisher ebenfalls noch nicht bekannten Aminosäure-thionestern; diese stellten wir nach der Methode von M. Matsui<sup>4)</sup> aus Imidoestern geschützter Aminosäuren<sup>5)</sup> mit  $H_2S$  in ätherischer Lösung dar: Tosyl-glycin-thionäthylester (Fp = 43 °C), Tosyl-phenylglycin-thionäthylester (Fp = 99–100 °C), Phthalyl- $\beta$ -alanin-thionmethylester (Fp = 74 °C), Carbobenzoxy-glycin-thionäthylester, flüssig.

Durch achtstündiges Schütteln der ätherischen Lösung eines Thionesters mit der 2n natronalkalischen Lösung einer Aminosäure entstehen Endothiopeptide in fast quantitativer Ausbeute nach der Gleichung:



Sie lassen sich mit Salzsäure aus der alkalischen Phase fällen und aus Wasser umkristallisieren. Dargestellt wurden: Tosyl-phenylthioglycyl-glycin (Fp = 185 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-alanin (Fp = 112–114 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-valin (Fp = 193 °C), Tosyl-thioglycyl-glycin (Fp = 168 °C), Carbobenzoxy-thioglycyl-glycin (Fp = 149 °C), Phthalyl- $\beta$ -thioalanyl-glycin (Fp = 123 °C).

Durch kurzes Aufkochen der Lösung eines Thiopeptides in verd. NaOH oder wäßrigem Dioxan mit  $\text{AgNO}_3$  entsteht  $\text{Ag}_2\text{S}$  und das normale Peptid. — In den carbobenzoxylierten Thiopeptiden kann die geschützte Aminogruppe mit HCl/Eisessig freigesetzt werden<sup>6)</sup>. Wird ein freies Endo-thio-dipeptid in neutraler Lösung wieder mit einem Thionester umgesetzt, so entsteht ein Tri-thiopeptid, z. B. Cbo-thioglycyl-thioglycyl-glycin (Fp = 165–167 °C).

Eingegangen am 3. März 1960 [Z 891]

<sup>1)</sup> W. von der Emden, Teil der Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1960. — <sup>2)</sup> J. F. W. McOmie, Ann. Rep. Progr. Chem. 45, 207 [1948]. — <sup>3)</sup> Zur Nomenklatur siehe Th. Wieland u. W. Bartmann, Chem. Ber. 89, 946 [1956]. — <sup>4)</sup> M. Matsui, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 1, 285 [1908]. — <sup>5)</sup> M. Mengelberg, Chem. Ber. 89, 1185 [1956]. — <sup>6)</sup> D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

## Darstellung von Distannan

Von Prof. Dr. WILLIAM L. JOLLY

University of California, Berkeley, Calif.

z. Zt. Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Zur Darstellung von  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  tropft man eine basische Lösung von Stannit und Boranat in eine wässrige Säure ein. Neben Distannan entsteht die zwanzigfache Menge Stannan,  $\text{SnH}_4$ . Das rohe flüchtige Produkt wird im Vakuum destilliert. In einer Falle wird bei  $-63,5^\circ\text{C}$  Wasser, in einer zweiten Falle bei  $-112^\circ\text{C}$  Distannan, und in einer dritten Falle werden bei  $-196^\circ\text{C}$  Stannan und Kohlendioxyd ausgefroren.

Distannan zersetzt sich schnell bei Zimmertemperatur zu Zinn und Wasserstoff in einem beobachteten Atomverhältnis 1:3. Das Infrarot-Spektrum des gefrorenen Körpers ist den Spektren von Digerman und Disilan ähnlich. Absorptionsmaxima wurden bei folgenden Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet: 690 (st.), 880 (schw.), 1040 (schw.), 1840 (s.st.), 2010 (schw.), 2220 (schw.), 2280 (s.schw.), 2420 (s. schw.), 3620 (m.).

Eingegangen am 7. März 1960 [Z 890]

## Zur Kenntnis des LiP

Von Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie G.m.b.H., Laboratorium Aachen

Man kann LiP wie folgt erhalten:

1. Eintragen von Lithiummetall in flüssigen weißen Phosphor und Abdestillieren des überschüssigen Phosphors im Vakuum bei  $280^\circ\text{C}$ .
2. Umsatz von Lithium mit Phosphor-Dampf unterhalb  $400^\circ\text{C}$ .
3. Erhitzen eines Gemenges von LiH und rotem Phosphor auf  $500^\circ\text{C}$ .

Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche LiP zerfällt im Vakuum oberhalb  $600^\circ\text{C}$  unter Abgabe von Phosphor. Mit der entspr. Menge Lithium setzt es sich zu  $\text{Li}_3\text{P}$  um, mit Ammoniak bei höheren Temperaturen zu  $\text{LiPN}_2$ <sup>1)</sup>. Mit Wasser gibt LiP einen gelben Niederschlag, der mit dem bereits beschriebenen Phosphorwasserstoff  $(\text{PH})_x$ <sup>2)</sup> identisch ist.

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 894]

<sup>1)</sup> Siehe folgende Zuschrift. — <sup>2)</sup> Chem. Ber. 92, 2372 [1959].

## Über $\text{LiPN}_2$

Von Dr. P. ECKERLIN, C. LANGEREIS,

Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie G.m.b.H., Laboratorium Aachen und

Naturkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Erhitzt man  $\text{LiP}$ <sup>1)</sup> im Ammoniak-Strom bis  $950^\circ\text{C}$ , so bildet sich  $\text{LiPN}_2$ . Leichter kommt man zu der reinen Verbindung durch eine Reaktion zwischen Lithiumamid und Phosphornitrilimid:



Die in reinem Zustand farblose Verbindung ist im Vakuum bis etwa  $1000^\circ\text{C}$  beständig; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Sie ist stabil gegen Säuren und Laugen und geht selbst in konz. Schwefelsäure nur langsam in Lösung.  $\text{LiPN}_2$  kristallisiert tetragonal innenzentriert mit  $a = 4,566 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,145 \text{ \AA}$  und  $c/a = 1,565$ . Das Gitter besteht aus einem Gerüst von  $\text{PN}_4$ -Tetraedern, die angeordnet sind wie die Sauerstoff-Tetraeder im  $\text{BPO}_4$ , das ähnlich wie der Christobalit kristallisiert. In den tetraedrischen Lücken dieses Gerüsts sitzen die Lithium-Atome. Die Gruppe  $[\text{PN}_{4/2}]^-$  in  $\text{Li}^+$   $[\text{PN}_{4/2}]^-$  ist isoelektronisch mit  $[\text{SiO}_{4/2}]^-$ .

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 895]

<sup>1)</sup> Siehe vorangehende Zuschrift.

## Chlorierung von Tetrahydrofuran zu 2-Chlor- bzw. 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran<sup>1)</sup>

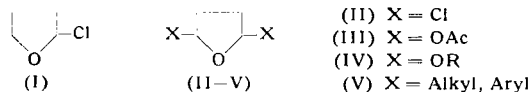
Von Dr. H. GROSS

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

Bei der Chlorierung von Tetrahydrofuran (UV-Licht, Zimmertemperatur) wurden bisher nur 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran<sup>2)</sup> bzw. höherchlorierte Produkte gewonnen.

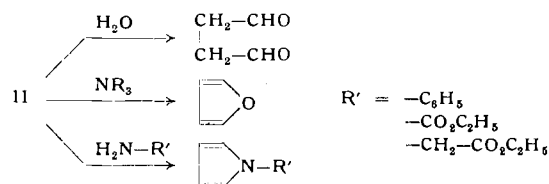
Durch Chlorierung bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$  im UV-Licht gelang jetzt die Darstellung des von Normant<sup>3)</sup> auf Umwegen erhaltenen 2-

Chlor-tetrahydrofurans (I) und des bisher unbekannten 2.5-Dichlor-tetrahydrofurans (II, X = Cl;  $K_{p10} \sim 65^\circ\text{C}$ ). II ist sehr reaktionsfähig, unbeständig und reizt die Schleimhäute stark.



Durch Umsetzung mit Natriumacetat bzw. -alkoholat erhält man daraus die 2.5-Diacetoxy- (III, X = OAc;  $K_{p8} \sim 123-125^\circ\text{C}$ ) bzw. 2.5-Dialkoxy-Derivate (IV, X = OR), während man mit Grignard-Verbindungen glatt 2.5-Dialkyl- bzw. 2.5-Diaryl-tetrahydrofurane (V, X = Alkyl, Aryl) bekommt.

Saure Hydrolyse von II gibt Succindialdehyd (Ausbeute 70 % als Oxim), während man mit tertiären Aminen unter HCl-Abspaltung zum Furan kommt.



Erwärmt man II mit Überschuß an prim. Amin (oder einer Verbindung mit prim. Amino-Funktion), so tritt Abspaltung von Wasser und HCl ein, und es entsteht das entspr. Pyrrol.

Eingegangen am 14. März 1960 [Z 892]

<sup>1)</sup> DDRP und DBP. angemeldet — <sup>2)</sup> I.G.-Farbenindustrie A.G., W. Reppe u. H. Kröper, DRP. 703956 [1941]. — <sup>3)</sup> H. Normant, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 228, 102 [1949].

## Stereospezifische basenkatalysierte Umlagerungen einer endständigen Doppelbindung

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. G. ECKARDT

Chemisches Institut der Universität Marburg

Die Untersuchung der Varentrapp-Reaktion am Beispiel der  $\Delta^{10}$ -Undecylensäure (I) hat gezeigt, daß in alkalischen Lösungen bei 180–250 °C die Doppelbindung in die Kette wandert, wobei die Bildung von  $\Delta^9$ -Undecylensäure (II) besonders rasch erfolgt<sup>1)</sup>. Unter den Bedingungen der modifizierten Wolff-Kishner-Reduktion erleidet I mit KOH (1:6) in Diäthylenglykol<sup>2)</sup> oder Triäthanolamin<sup>3)</sup> bei 200 °C ebenfalls Isomerisierung, und zwar nach 5 bis 16 h etwa zu 50–80 %. Diese Isomerisierung ist bisher bei der Reduktion langkettiger  $\omega$ -ungesättigter Ketosäuren mit Hydrazinhydrat<sup>4)</sup> nicht beachtet worden. Die gebildete  $\Delta^9$ -Säure II besteht laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum aus einem Gemisch von cis- und trans-II im Verhältnis  $\sim 4:1$ . Da sich die beiden Stereoisomeren unter den Versuchsbedingungen praktisch nicht isomerisieren, liegt eine eindeutige Bevorzugung der energiereicheren cis-Form vor. Dieses unerwartete Ergebnis der basenkatalysierten Umlagerung ist bisher für hydroxyl-haltige Lösungsmittel noch nicht beschrieben worden. Jedoch wird Buten-1 durch feinstverteiltes Natrium ebenfalls vorwiegend zu cis-Buten-2 isomerisiert<sup>5)</sup>.

Eingegangen am 14. März 1960 [Z 893]

<sup>1)</sup> A. Lüttringhaus u. W. Reif, Liebigs Ann. Chem. 618, 221 [1958]. — <sup>2)</sup> Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946]. — <sup>3)</sup> P. D. Gardner, L. Rand u. G. R. Haynes, ebenda 78, 3425 [1956]. — <sup>4)</sup> Beispiele finden sich bei H. Stetter, Angew. Chem. 67, 769 [1955]; R. Kapp u. A. Knoll, J. Amer. chem. Soc. 65, 2062 [1943]; R. E. Bowman u. W. D. Fordham, J. chem. Soc. [London] 1952, 3945. — <sup>5)</sup> W. O. Haag u. H. Pines, J. org. Chemistry 23, 328 [1958]; J. Amer. chem. Soc. 82, 387 [1960].

## Reduktion schwer löslicher Polyamide und Polypeptide mit LiAlH<sub>4</sub>

Von Prof. Dr. H. ZAHN<sup>1)</sup> und Dr. A. GLEISSNER<sup>2)</sup>

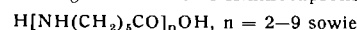
Deutsches Wollforschungsinstitut an der T.H. Aachen

Lineare Oligomere vom Polycaprolactam-Typ sowie das Polymere selbst lassen sich glatt und in Ausbeuten von 87 bis 97 % in lineare Polyhexamethylenamin-alkohole überführen, wenn man die zu reduzierende Substanz in möglichst wenig „verbotenem“ Lösungsmittel (10-proz. salzsaures Äthanol, Ameisensäure, Dimethylformamid, 60-proz. wäßrige LiBr-Lösung) löst und in kleinvolumigen Tropfen einer LiAlH<sub>4</sub>-Tetrahydrofuran-Lösung zu-

setzt und anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Wir erhielten die linearen Polyhexamethylen-aminoalkohole



aus den linearen Oligoamiden der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure<sup>3)</sup>



die N $\alpha$ -Methyl-Derivate  $\text{CH}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_6]\text{OH}$  ( $n = 1-9$ ) aus den Carbobenzoxy-oligo-aminocapronsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$ , ( $n = 1-9$ ).

Die neuen Polyaminoalkohole sind weiße, flockige und feinkristalline Substanzen, welche je —NH-Gruppe  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser enthalten und zwischen 60 und 90 °C schmelzen.

Auch technisches, oligomeren-freies Polycaprolactam-Pulver konnte in einen Polyaminoalkohol überführt werden.

Das Tetrapeptid Gly-Ala-Gly-Ala lieferte einen Tetra-aminoalkohol in 91 % Ausbeute. Schließlich wurde das kristalline Polypeptid aus Seidenfibroin<sup>4)</sup> glatt nach der neuen Methode reduziert.

Beispiel: 4 g  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  werden in 5 ml 10-proz. salzsaurem Äthanol gelöst und durch eine Injektionsnadel (0,6–1,0 mm lichte Weite) in die Lösung von 7 g LiAlH<sub>4</sub> (2-facher Überschuß) in 300 ml getrocknetem und über LiAlH<sub>4</sub> destilliertem Tetrahydrofuran eingetropft. Hierauf erhitzt man 12 h unter Rückfluß, zersetzt mit 30 % NaOH, dekantiert die Tetrahydrofuran-Schicht, filtriert und destilliert ab. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und mit einer acetonischen Lösung von Oxalsäure versetzt. Das Di-Oxalat des  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  fällt in einer Ausbeute von 97 % aus.

Eingegangen am 12. März 1960 [Z 896]

<sup>1)</sup> Vorgetr. beim Makromolekularen Kolloquium, Freiburg, 10. bis 12. 3. 1960. — <sup>2)</sup> Aus der Dissertation A. Gleissner, T.H. Aachen 1958. — <sup>3)</sup> H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959]. — <sup>4)</sup> B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 165, 196 [1950].

## Flüssiges SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel bei IR-Untersuchungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. HOYER

Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Für die Infrarotspektroskopie mangelt es besonders an polaren Lösungsmitteln. Diese Lücke kann durch Heranziehung des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel, das viele Verbindungen gut löst, wenigstens teilweise geschlossen werden. Es wird bei Zimmertemperatur in einer einfach gebauten, druckfesten Küvette mit direkt angesetztem Vorratskölbchen für die zu untersuchende Lösung verwendet.

Flüssiges Schwefeldioxyd hat im Steinsalz-Bereich vier Absorptionsstellen, und zwar zwei sehr starke Banden bei  $\sim 7,5 \mu$  und  $\sim 8,7 \mu$ , ferner zwei schwächere bei  $4,06 \mu$  und  $4,38 \mu$ . In den wichtigen Regionen der XH-Valenzschwingungen, der Valenzschwingungen der Dreifach- und Doppelbindungen sowie der  $\gamma$ -Schwingungen der Aromaten ist die IR-Spektroskopie der Schwefeldioxyd-Lösungen ungestört möglich. Die quantitative Analyse von in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Verbindungen, ist ebenso genau möglich wie in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei der Herstellung der notwendigen Lösungen definierter Konzentration empfiehlt sich jedoch nicht die volumetrische Methode, sondern das Abwiegen des in die Küvettenanordnung einkondensierten Lösungsmittels.

Die IR-Spektren zeigen, daß Wasser in SO<sub>2</sub> (0,86 % bei 20 °C) im wesentlichen monomolekular ist und nicht bimolekular, wie man bisher annahm. Die beginnende Assoziation ist erkennbar. Wasser in SO<sub>2</sub> läßt sich auch bei Konzentrationen von Tausendstelprozenten mit Hilfe der Banden seiner Valenzschwingungen und seiner Deformationsschwingung IR-spektroskopisch bestimmen. Der IR-spektroskopische Wassernachweis ist empfindlicher als der chemische mit Kobaltrhodanid.

Schwefeldioxyd bildet keine Wasserstoff-Brücken mit gelösten Stoffen. Wie in CCl<sub>4</sub> existieren auch andere hydroxyl-haltige Verbindungen als Wasser bei hoher Verdünnung in monomere Zustand und assoziieren bei höheren Konzentrationen. Bei vergleichbaren Konzentrationen sind die Assoziationsgrade in SO<sub>2</sub> jedoch geringer. Starke innere Wasserstoff-Brücken wie in o-Nitrophenol und Salicylaldehyd werden durch SO<sub>2</sub> nicht getrennt.

Die IR-Spektroskopie gelöster Salze ist möglich. So ließen sich die IR-Spektren homogener Lösungen von Ammonrhodanid, Diaquo-dirhodanokobaltat-(II) und Reineckesalz aufnehmen.

Die  $\pi$ -Komplexbildung mit SO<sub>2</sub> hat leichte Bandenverschiebungen in den Spektren der Elektronendonatormoleküle zur Folge. SO<sub>2</sub> verändert den Gesamtcharakter gelöster Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen jedoch nicht.

Eingegangen am 15. März 1960 [Z 898]