

essigsäure-N'-cyclohexyl-thioamid (86 % d.Th. aus Ic, IIa, IVf und Va; Fp Hydrochlorid 234–235 °C); α -Piperidino- β -methylbuttersäure-N-cyclohexyl-scleno-amid (51 % d.Th. aus Id, IIa, IVg und Va; Fp 155–157 °C, Zers.); 1-Cyclohexyl-5-(β -piperidino-2'-propyl)-tetrazol (97 % d.Th. aus Id, IIc, IVh und Va; Fp 127–128 °C); 1-Cyclohexyl-5-(1-piperidino-1'-cyclohexyl)-tetrazol (96 % d.Th. aus IIIb, IVh und Va; Fp 148,5–149,5 °C); N-n-Butyl-N-methoxy-carbonyl- α -amino- β -methyl-buttersäure-N'-cyclohexylamid (97 % d.Th. aus Ib, IIb, IVc (Methanol + Trockeneis) und Va; Fp 66–68 °C); 1-n-Butyl-5-isopropyl-4-N-cyclohexyl-imino-imidazolidin-2-on (85 % d.Th. aus Ib, IIb, IVi und Va; Fp 131–132 °C); eine Verbindung der Bruttoformel $C_{15}H_{24}N_3S_2$, vermutlich 1-Cyclohexyl-2-thioketo-4-piperidino-methyl-4-rhodan-1,3-diazetidin (92 % d.Th. aus Id, IIa, 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

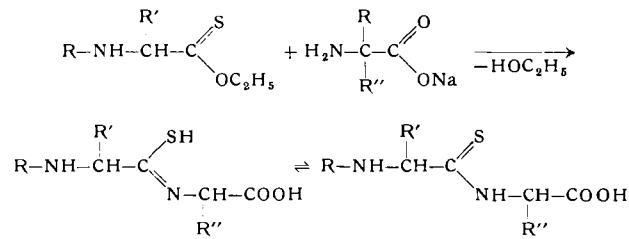
Von Prof. Dr. W. RIED und cand. chem. W. von der EMDEN¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Zur Thioacylierung von Aminogruppen eignen sich Verbindungen, in denen die Gruppierung C=S vorkommt, z. B. Dithiosäuren, Dithioester und Thionester²⁾. Als treibende Kraft für die Bildung von Thioamiden ist die Aufrichtung der Doppelbindung und Ausbildung der Struktur $\begin{matrix} \text{SH} \\ | \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \end{matrix}$ anzusehen, so daß es im Gegensatz zur Aeylierung nicht notwendig ist, den Thiocarbonylkohlenstoff zu positivieren.

Die bis jetzt unbekannten Endothiopeptide³⁾ wurden erhalten durch Umsetzung von Aminosäuren mit dem bisher ebenfalls noch nicht bekannten Aminosäure-thionestern; diese stellten wir nach der Methode von M. Matsui⁴⁾ aus Imidoestern geschützter Aminosäuren⁵⁾ mit H₂S in ätherischer Lösung dar: Tosyl-glycin-thionäthylester (Fp = 43 °C), Tosyl-phenylglycin-thionäthylester (Fp = 99–100 °C), Phthalyl- β -alanin-thionmethyllester (Fp = 74 °C), Carbobenzoxy-glycin-thionäthylester, flüssig.

Durch achtständiges 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- β -thiocrotonyl-glycin (Fp = 123 °C).

Durch kurzes Aufkochen der Lösung eines Thiopeptides in verd. NaOH oder wässrigem Dioxan mit AgNO₃ entsteht Ag₂S und das normale Peptid. — In den carbobenzoxylierten Thiopeptiden kann die geschützte Aminogruppe mit HCl/Eisessig freigesetzt werden⁶⁾. 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]

¹⁾ W. von der Emden, Teil der Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1960. — ²⁾ J. F. W. McOmie, Ann. Rep. Progr. Chem. 45, 207 [1948]. — ³⁾ Zur Nomenklatur siehe Th. Wieland u. W. Bartmann, Chem. Ber. 89, 946 [1956]. — ⁴⁾ M. Matsui, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 1, 285 [1908]. — ⁵⁾ M. Mengelberg, Chem. Ber. 89, 1185 [1956]. — ⁶⁾ 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 Sn₂H₆ tropft man eine basische Lösung von Stannit und Boranat in eine wässrige Säure ein. Neben Distannan entsteht die zwanzigfache Menge Stannan, SnH₄. Das rohe flüchtige Produkt wird im Vakuum destilliert. In einer Falle wird bei -63,5 °C Wasser, in einer zweiten Falle bei -112 °C Distannan, und in einer dritten Falle werden bei -196 °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 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 °C.
2. Umsatz von Lithium mit Phosphor-Dampf unterhalb 400 °C.
3. Erhitzen eines Gemenges von LiH und rotem Phosphor auf 500 °C.

Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche LiP zerfällt im Vakuum oberhalb 600 °C unter Abgabe von Phosphor. Mit der entspr. Menge Lithium setzt es sich zu Li₃P um, mit Ammoniak bei höheren Temperaturen zu LiPN₂¹⁾. Mit Wasser gibt LiP einen gelben Niederschlag, der mit dem bereits beschriebenen Phosphorwasserstoff (PH)_x²⁾ identisch ist.

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 894]

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

Über LiPN₂

Von Dr. P. ECKERLIN, U. 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 LiP¹⁾ im Ammoniak-Strom bis 950 °C, so bildet sich LiPN₂. Leichter kommt man zu der reinen Verbindung durch eine Reaktion zwischen Lithiumamid und Phosphornitritimid:



Die in reinem Zustand farblose Verbindung ist im Vakuum bis etwa 1000 °C beständig; bei höherer Temperatur zerstellt sie sich ohne zu schmelzen. Sie ist stabil gegen Säuren und Laugen und geht selbst in konz. Schwefelsäure nur langsam in Lösung. LiPN₂ 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 PN₄-Tetraedern, die angeordnet sind wie die Sauerstoff-Tetraeder im BPO₄, das ähnlich wie der Christobalit kristallisiert. In den tetraedrischen Lücken dieses Gerüstes sitzen die Lithium-Atome. Die Gruppe [PN₄_{1/2}] in Li⁺[PN₄_{1/2}]⁻ ist isoelektronisch mit [SiO₄_{1/2}].

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 895]

¹⁾ Siehe vorangehende Zuschrift.

Chlorierung von Tetrahydrofuran zu 2-Chlor- bzw. 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran¹⁾

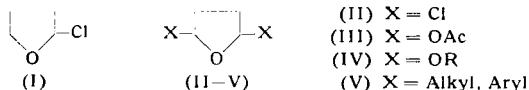
Von Dr. H. GROSS

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-tetrahydrofuran²⁾ bzw. höherchlorierte Produkte gewonnen.

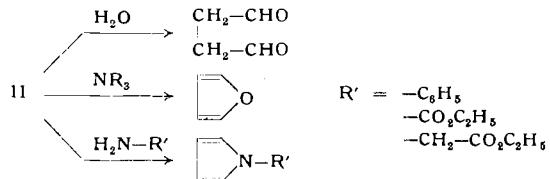
Durch Chlorierung bei -30 bis -40 °C im UV-Licht gelang jetzt die Darstellung des von Normant³⁾ auf Umwegen erhaltenen 2-

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.



Erwärmst 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]

¹⁾ DDRP und DBP. angemeldet — ²⁾ I.G.-Farbenindustrie A.G., W. Reppe u. H. Kröper, D.R.P. 703956 [1941]. — ³⁾ H. Norman, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 102 [1949].

Stereospezifische basenkatalysierte Umlagerungen einer endständigen Doppelbindung

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

Chemisches Institut der Universität Marburg

Die Untersuchung der Varentrapp-Reaktion am Beispiel der Δ^{10} -Undecylsäure (I) hat gezeigt, daß in alkalischen Lösungen bei $180-250^\circ\text{C}$ die Doppelbindung in die Kette wandert, wobei die Bildung von Δ^9 -Undecylsäure (II) besonders rasch erfolgt¹⁾. Unter den Bedingungen der modifizierten Wolff-Kishner-Reduktion erleidet I mit KOH (1:6) in Diäthylenglykol²⁾ oder Triäthanolamin³⁾ bei 200°C ebenfalls Isomerisierung, und zwar nach 5 bis 16 h etwa zu 50-80 %. Diese Isomerisierung ist bisher bei der Reduktion langkettiger ω -ungesättigter Ketosäuren mit Hydrazinhydrat⁴⁾ nicht beachtet worden. Die gebildete Δ^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 isomerisiert⁵⁾.

Eingegangen am 14. März 1960 [Z 893]

¹⁾ A. Lüttringhaus u. W. Reif, Liebigs Ann. Chem. 618, 221 [1958]. — ²⁾ Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946]. — ³⁾ P. D. Gardner, L. Rand u. G. R. Haynes, ebenda 78, 3425 [1956]. — ⁴⁾ 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. — ⁵⁾ 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 LiAlH₄

Von Prof. Dr. H. ZAHN¹⁾ und Dr. A. GLEISSNER²⁾

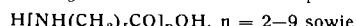
Deutsches Wollforschungsinstitut an der T. H. Aachen

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 „verbotene“ Lösungsmittel (10-proz. salzaures Äthanol, Ameisensäure, Dimethylformamid, 60-proz. wäßrige LiBr-Lösung) löst und in kleinvolumigen Tropfen einer LiAlH₄-Tetrahydrofuran-Lösung zu-

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



aus den linearen Oligoamiden der ϵ -Aminocapronsäure³⁾



sowie die $N\alpha$ -Methyl-Derivate $CH_3[NH(CH_2)_6]_nOH$ ($n = 1-9$) aus den Carbobenzoxy-oligo-aminoacronsäuren $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [NH(CH_2)_5CO]_nOH$, ($n = 1-9$).

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 Seidenfibroin⁴⁾ glatt nach der neuen Methode reduziert.

Beispiel: 4 g $NH_2(CH_2)_5CO \cdot NH(CH_2)_4COOH$ werden in 5 ml 10-proz. salzaurem Äthanol gelöst und durch eine Injektionsnadel (0,6-1,0 mm lichte Weite) in die Lösung von 7 g $LiAlH_4$ (2-facher Überschuß) in 300 ml getrocknetem und über $LiAlH_4$ destilliertem Tetrahydrofuran eingetropft. Hierauf erhitzt man 12 h unter Rückfluß, zerstetzt 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 $NH_2(CH_2)_6 \cdot NH(CH_2)_6OH$ fällt in einer Ausbeute von 97 % aus.

Eingegangen am 12. März 1960 [Z 896]

¹⁾ Vortr. beim Makromolekularen Kolloquium, Freiburg, 10. bis 12. 3. 1960. — ²⁾ Aus der Dissertation A. Gleissner, T. H. Aachen 1958.

³⁾ H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959]. — ⁴⁾ B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 165, 196 [1950].

Flüssiges SO₂ 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 Schwefeldioxys als Lösungsmittel, das viele Verbindungen gut löst, wenigstens teilweise geschlossen werden. Es wird bei Zimmertemperatur in einer einfach gebauten, druckfesten Kuvette mit direkt angesetztem Vorratskölbchen für die zu untersuchende Lösung verwendet.

Flüssiges Schwefeldioxid 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 γ -Schwingungen der Aromaten ist die IR-Spektroskopie der Schwefeldioxylösungen ungestört möglich. Die quantitative Analyse von in flüssigem Schwefeldioxid gelösten Verbindungen, ist ebenso genau möglich wie in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei der Herstellung der notwendigen Lösungen definierte Konzentration empfiehlt sich jedoch nicht die volumetrische Methode, sondern das Abwiegen des in die Kuvettenanordnung einkondensierten Lösungsmittels.

Die IR-Spektren zeigen, daß Wasser in SO₂ (0,86 % bei 20°C) im wesentlichen monomolekular ist und nicht bimolekular, wie man bisher annahm. Die beginnende Assoziation ist erkennbar. Wasser in SO₂ 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.

Schwefeldioxid bildet keine Wasserstoff-Brücken mit gelösten Stoffen. Wie in CCl₄ existieren auch andere hydroxyl-haltige Verbindungen als Wasser bei hoher Verdünnung in monomerem Zustand und assoziieren bei höheren Konzentrationen. Bei vergleichbaren Konzentrationen sind die Assoziationsgrade in SO₂ jedoch geringer. Starke innere Wasserstoff-Brücken wie in o-Nitrophenol und Salicylaldehyd werden durch SO₂ 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 π -Komplexbildung mit SO₂ hat leichte Bandenverschiebungen in den Spektren der Elektronendonatormoleküle zur Folge. SO₂ verändert den Gesamtcharakter gelöster Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen jedoch nicht.

Eingegangen am 15. März 1960 [Z 898]