

keine H-Brücken ausbilden können, zerstören den Lösungsmittelkomplex bei 10^3 so stark, daß die Mehrzahl der Molekeln wieder eine anti-Konstellation einnehmen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Eingegangen am 15. März 1960 [Z 901]

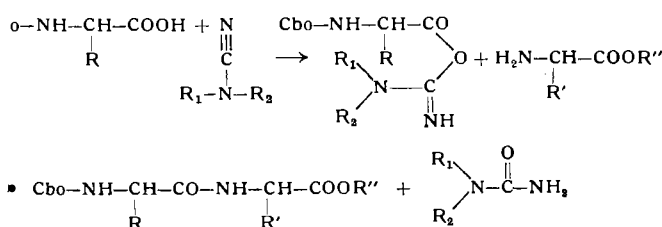
¹⁾ Absolute Konfigurationsbezeichnung nach R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Experientia* 12, 81 [1956]. — ²⁾ Absolute Konfiguration nach F. A. McGinn, A. K. Lazarus, J. E. Ricci u. K. Mislow, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 476 [1958]. — ³⁾ Vgl. auch W. Kuhn, *Z. Elektrochem.* 62, 28 [1958]. — ⁴⁾ R. Kuhn u. P. Goldfinger, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 183 [1929]. — ⁵⁾ Aufgenommen nach der Methode von H. Brockmann u. E. Meyer, *Chem. Ber.* 86, 1514 [1953]. — ⁶⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 80, 480 [1958].

Neue Möglichkeiten zur Knüpfung der Peptidbindung

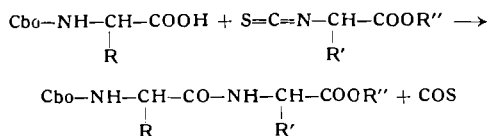
Von Doz. Dr. G. LOSSE und H. WEDDIGE

Institut für Organische Chemie der Universität Halle

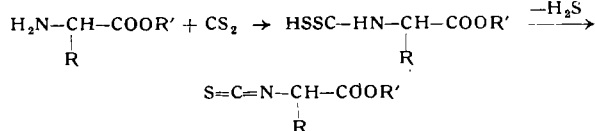
Der Grundkörper der Cyanamide, welche aus Bromcyan und sek. Aminen gewonnen werden, reagiert mit dem Carbodiimid tautomer. Es zeigte sich, daß Cyanamid und seine Substitutionsprodukte wie Diäthyl-, Diphenyl- und Dibenzyl-cyanamid beim Erhitzen mit Cbo-Aminosäuren und Aminosäureestern in Tetrahydrofuran in ca. 60 % Ausbeute die Cbo-Dipeptidester liefern.



Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der Peptidbindung wurde in der Verwendung der α -Isothiocyanat-Fettsäureester gefunden. Sie reagieren mit Cbo-Aminosäuren bei 150 °C analog den Isocyanaten¹⁾

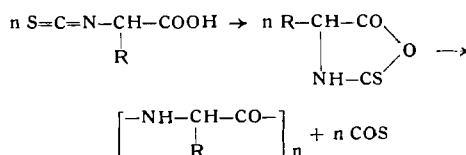


und werden leicht durch Umsatz von Aminosäureestern mit CS_2 über die Dithiocarbamino-Verbindungen und anschließenden H_2S -Entzug mit Quecksilber(II)-chlorid gewonnen.



α -Isothiocyano-essigsäureäthylester: $\text{Kp}_5 = 68^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-propionsäureäthylester: $\text{Kp}_4 = 66^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-isovaleriansäureäthylester: $\text{Kp}_{4-5} = 83-84^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-phenylpropionsäureäthylester: $\text{Kp}_4 = 138,5^\circ\text{C}$.

Aus den Senfölen wurden die Cbo-Peptidester in Ausbeuten von über 80 % gewonnen. Entsprechend den Aminosäureestern liefern auch die freien Aminosäuren mit CS_2 und nachträglichem H_2S -Entzug die α -Isothiocyano-Verbindungen. Diese sind besonders geeignet zur Polymerisation der Aminosäuren.



Intermediär entsteht wahrscheinlich unter Ringschluß des Senföls ein den Leuchsschen Körpern entspr. schwefelhaltiges Anhydrid.

Eingegangen am 18. März 1960 [Z 899]

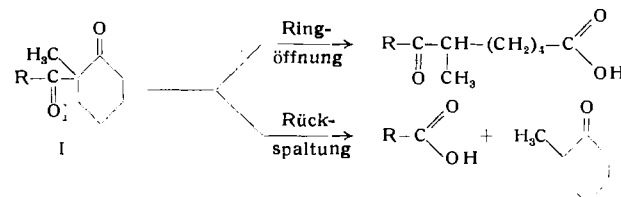
¹⁾ St. Goldschmidt u. M. Wick, *Liebigs Ann. Chem.* 575, 217 [1952].

Beeinflussung der Säurespaltung von 2-Acyl-2-methyl-cyclohexanonen

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. M. SALZWEDEL¹⁾

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Nach Ch. R. Hauser und Mitarbeitern²⁾ wird das Verhältnis von Ringöffnung zu Rückspaltung bei der Reaktion von 2-Acyl-cyclohexanonen mit verd., siedender Natronlauge nicht nur von der Ringgröße des Cyclohexanons³⁾, sondern auch von 2-ständigen Methylgruppen stark beeinflusst. So gelten für 2-Acetyl-2-methyl-cyclohexanon (I, $\text{R}=\text{CH}_3$) die Werte Nr. 1 der Tabelle 1. Wir haben



gefunden, daß sowohl die verwendete Base wie die Länge des 2-Acyl-Restes das Verhältnis der beiden Spaltungsrichtungen empfindlich beeinflussen.

Nr.	Acyl	Base*)	Ringöffn./Rückspalt.
1	CH_3CO	$\text{NaOH}^{**})$	25 : 75
2	CH_3CO	NaOCH_3	49 : 51
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	LiOCH_3	86 : 14
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	NaOCH_3	76 : 24
5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	KOCH_3	66 : 34
6	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	$\text{KOCH}(\text{CH}_3)_2$	97 : 3

*) Jeweils in dem zugehörigen Alkohol als Solvens.

**) In Wasser nach²⁾.

Tabelle 1. Säurespaltung von 2-Acyl-2-methyl-cyclohexanonen mit Basen

Der Anteil der Ringöffnung steigt mit CH_3ONa als Base erheblich an (Nr. 2) und erhöht sich im gleichen Medium bei der 2-Butyryl-Verbindung (Nr. 4; $\text{I R}=\text{C}_3\text{H}_7$). Hier zeigt sich ein ausgeprägter Einfluß des Kations (Nr. 3, 4, 5), der jedoch von der Natur des Alkoholat-Ions bei weitem überspielt wird (Nr. 5 und 6). Ähnliche Verhältnisse finden sich bei 2-Acyl-2-methyl-cyclopentanonen sowie bei 2-Acyl-cyclohexanonen.

Diese theoretisch interessanten Effekte sowie ihre präparative Auswertung zur Synthese langkettiger, methyl-verzweigter Fettsäuren sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Eingegangen am 1. April 1960 [Z 902]

¹⁾ Aus der einzureichenden Dissertation M. Salzweidel, *Univers. Marburg* 1960. — ²⁾ Ph. J. Hamrick jr., Ch. F. Hauser u. Ch. R. Hauser, *J. organ. Chemistry* 24, 583 [1959]. — ³⁾ Vgl. Dissertation W. Lendle, *Marburg-L.* 1959.

Salze von Hexakis-p-toluylnitril-rhenium(I)

Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. M. FRENÍ, Dr. V. VALENTI und Dr. E. BOSSI

Istituto di Chimica Generale, Università di Milano

Es ist uns gelungen, Koordinationsverbindungen des einwertigen Rheniums zu erhalten, die sich von dem Kation $\text{Re}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_6^+$ ableiten und welche gänzlich den Hexaisonitril-mangan(I)-Verbindungen entsprechen. Diese kristallisierten luftbeständigen Salze werden als Perjodide aus ReJ_3 und einem Überschuß von Isonitril gewonnen. Außer dem Perjodid wurden das Jodid, das Perchlorat und das Tetraphenylborid dargestellt.

$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{J}_3$	$\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{J}$	$\text{Fp} = 232^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{ClO}_4$	$\text{Fp} = 241^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$

Die molekulare Leitfähigkeit der Salze von Hexakis-p-toluylnitril-rhenium beträgt in einer 10^{-3} molaren Nitrobenzol-Lösung $27 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ bei 30°C ; der Diamagnetismus ist in Übereinstimmung mit dem Aufbau von Salzen eines hexakoordinierten Kations mit niedrigem Spin.

Die Untersuchungen wurden durch das „Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, United States Air Force“ — Europäisches Amt — unterstützt.

Eingegangen am 23. März 1960 [Z 900]