

Die Formyl-Gruppe – eine oxydativ entfernbare Schutzgruppe bei Peptid-Synthesen

Von Doz. Dr. G. LOSSE und W. ZÖNNCHEN

Institut für Organische Chemie der Universität Halle

Alle bisher zum Schutz der Amino-Gruppe bei Peptid-Synthesen verwendeten Reste sind dadurch charakterisiert, daß sie zum Schluß der Synthese solvolytisch oder reduktiv abgespalten werden. In der Formyl-Gruppe wurde nun ein Rest gefunden, der sehr leicht auf dem Wege der Oxydation entfernt werden kann. Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich 15-proz. wäßriges Wasserstoffperoxyd, das man im zweifachen Überschuß 2 h bei 60 °C auf Formylpeptide einwirken läßt. Der Formyl-Rest wird dabei – wahrscheinlich über die Carbaminsäure-Stufe – in etwa 80 % Ausbeute abgetrennt. Neben methodischen Möglichkeiten bietet diese Arbeitsweise den Vorteil, daß in wäßriger Lösung gearbeitet und so die Schutzgruppe bequem auch von höheren, in organischen Solventien unlöslichen Peptiden abgetrennt werden kann.

Wir haben die Methode an einer Reihe nach der Carbidimid-Methode gewonnener Formyl-Dipeptide untersucht. Eine Racemisierung bei der Abtrennung der Formyl-Gruppe aus optisch aktiven Peptiden wurde nicht beobachtet.

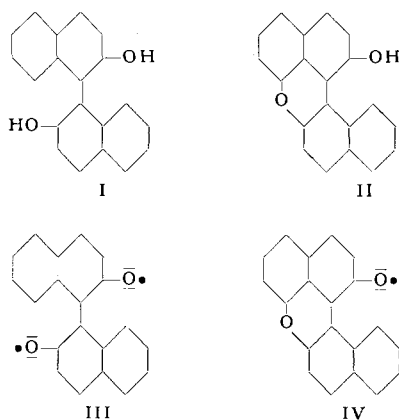
Eingegangen am 11. April 1960 [Z 917]

„Dinaphthoxyle“ als stabile Aroxyl-Radikale

Von Prof. Dr. A. RIECHE, Dr. habil. B. ELSCHNER und Dipl.-Chem. M. LANDBECK

Institut für technische Chemie und physikalisches Institut der Universität Jena

Nach Pummerer und Frankfurter¹⁾ sowie Pummerer und Rieche²⁾ entstehen bei der Dehydrierung von 2-Hydroxy-1.1'-dinaphthylendioxyd-8.2' (II) bzw. von 1.1'-Dinaphthol-2.2' (I) mit $K_2Fe(CN)_6$ kristalline Dehydrierungsprodukte, von denen das erstere als Chinoläther, das zweite als Peroxyd angesehen wurde. Sie dissoziieren in Lösung unter Bildung tieffarbiger Radikale, die als III und IV formuliert wurden.



Als Beweis für das Vorliegen von Aroxylen in Lösung wurde u. a. der Umsatz mit Triphenylmethyl angesehen, der zu den wohldefinierten Triphenylmethyläthern von III und IV führt³⁾.

Bei einer Überprüfung zeigte sich, daß die Dehydro-Körper bei Messung der EPR (Elektronenresonanz) in 0,01 molarer Chloroform-Lösung ein starkes Elektronenresonanzsignal geben, dessen Intensität auf mindestens 90-proz. Zerfall in freie Radikale schließen läßt. Der aus Dinaphthol erhaltene Dehydro-Körper zeigte noch nach einigen Stunden in Chloroform ein deutliches Elektronenresonanzsignal, während die Lösung des aus II entstehenden (Radikal IV) in kürzerer Zeit zersetzt war. Vergleichende Hyperfeinstrukturuntersuchungen ergaben bei dem Dinaphthol-Produkt (III?) eine Aufspaltung in drei Linien (Intensitätsverhältnis: 1:2:1), während IV eine komplizierte, nicht vollständig auflösbare Hyperfeinstruktur zeigte, die auf eine Wechselwirkung des unpaaren Elektrons mit mehreren nicht gleichberechtigten Protonen zurückzuführen ist. Der g-Faktor betrug in jedem Falle $2,004 \pm 0,001$.

Bei der Dehydrierung von I mit Ag_2O in Benzol wurde eine tiefgefärbte kristallisierte Substanz erhalten, die nach der Intensität des EPR-Signals in festem Zustand als Radikal vorliegt. Diese Substanz ist identisch mit dem von Pummerer und Mitarbeitern als „Chinhydrin“ bezeichneten Stoff. Die festen Eindampfdruckstände der Radikallösungen in Chloroform geben ebenfalls starke EPR-Signale. Alle erhaltenen kristallisierten Radikale sind gegen Luftsauerstoff beständig. Aus der Linienbreite aller EPR-Signale läßt sich auf die für Radikale charakteristische Austauschwechselwirkung schließen.

Vorbehaltlich einer weiteren Überprüfung der früher angenommenen Struktur der Radikale steht fest, daß Pummerer und Mitarbeiter die ersten waren, welche „Dinaphthoxyle“ als stabile Radikale durch Dehydrierung von Hydroxy-dinaphthyl-Verbindungen erhalten haben.

Eingegangen am 7. April 1960 [Z 906]

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1472 [1914]. – ²⁾ Ebenda 59, 2161 [1926]. – ³⁾ R. Pummerer u. F. Luther, ebenda 67, 1102 [1928].

Reaktions-Gaschromatographie zur Analyse von Alkoholen und zur Blut-Alkoholbestimmung

Von Dr. F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. KUPFER

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, Siebeldingen über Landau/Pfalz

Unter „Reaktions-Gaschromatographie“ verstehen wir die Untersuchung von Reaktionen, die in einem der analytischen Trennsäule vorgeschalteten „Reaktor“ ablaufen, deren Reaktionsprodukte im geschlossenen System eines Gaschromatographen verbleiben und vom Trägergasstrom auf die analytische Trennsäule mitgenommen werden¹⁾.

Durch Injektion wäßriger alkoholischer Lösungen (auch stark verdünnten) auf die Reaktorfüllung Sterchamol/ H_3PO_4 (2:1)²⁾ entstehen bei 200 bis 300 °C aus Alkoholen die Monoolefine³⁾. Im Gegensatz zur Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure⁴⁾ wurde der Reaktor außerhalb des Thermostaten, in welchem sich Trennsäule⁵⁾ und Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle⁶⁾ befinden, angebracht. Der Reaktor wird in einem kleinen Hochtemperaturthermostaten beheizt. Durch zwei Injektionsstellen kann in den Reaktor und auf die Trennsäule injiziert werden. Injektions- und Reaktionswasser reagieren in einer nachgeschalteten Zelle (Sterchamol/ CaH_2 = 1:1) zu H_2 . Die gebildeten Olefine sind hervorragend zur gaschromatographischen Analyse geeignet und werden im Vergleich zu den Salpetersäureestern mit einer ca. 10-fach größeren Empfindlichkeit angezeigt. Durch Testinjektionen werden Eichkurven für die einzelnen Alkohole aufgestellt. Bei Sterchamol/Dinonylphthalat (100/35) als Säulenfüllung, 3,20 bzw. 6,20 m Säulenlänge, Thermostaten-Temperaturen von 70 bis 120 °C und einem H_2 -Durchfluß von 35–50 ml/min bilden die Olefine scharfe, aufeinanderfolgende Banden; durchschnittliche Injektionsmenge 0,005–0,5 ml.

Olefine aus den Alkoholen	V_R^{rel} 100 °C	Olefine aus den Alkoholen	V_R^{rel} 100 °C
Äthanol	0,016	n-Pentanol prim.	0,242
Propanol	0,039	n-Pentanol sek.	0,285
n-Butanol prim.	0,092	n-Pentanol tert.	0,285
n-Butanol sek.	0,104	i-Pentanol	0,288
i-Butanol prim.	0,100	n-Hexanol prim.	0,438
i-Butanol tert.	0,100	n-Heptanol prim.	1,04

Tabelle 1. Relative Retentionsvolumina der aus Alkoholen gebildeten Olefine (Bezugssubstanz: Benzol $V_R^{rel} = 1,00$)

Durch Zusatz steigender Mengen von Äthanol (1–3 %) zu tierischem Blut wurden nach Injektion auf die H_3PO_4 -Reaktorfüllung reproduzierbare, scharfe Äthylen-Eichbanden erhalten.

Eingegangen am 5. Mai 1960 [Z 918]

¹⁾ F. Drawert, Vitis 3, 171 [1960]. – ²⁾ Sterchamol (Chamottenmehl der Sterchamol-Werke Dortmund) wird im Gewichts-Verhältnis 2:1 mit H_3PO_4 (1,70) vermischt und 1 h auf 300 °C erhitzt. – ³⁾ F. Drawert, R. Felgenhauer u. K.-H. Reuther, Chem. Ber., im Druck. – ⁴⁾ F. Drawert u. G. Kupfer, Angew. Chem. 72, 33 [1960]. – ⁵⁾ Trennsäule: Ermeto-Rohr (6 mm Innen-Durchm.). – ⁶⁾ Fa. Siemens, Wernerkwerk für Meßtechnik, Karlsruhe.