

129–131 °C; IR 5,65, 5,87 μ ; UV 474 m μ , Methanol). Nach den IR- und UV-Spektren beider Farbstoffe und ihrer Acetate und analog zur Konstitution der Orceinfarbstoffe²⁾ besitzen sie die Formeln III und IV und werden β -Hydroxy- und β -Amino-resorcin genannt.

Die Verknüpfungsstellen der seitenständigen Resorcin-Reste erkennt man aus der Synthese von III durch Oxydation von II in Ammoniak mit Kalium-nitrosodisulfonat.

III und IV wurden neben 50 % I auch aus dem Indikator Laackmold³⁾ (Riedel de Haen, Merck) isoliert, der aus I mit Nitrit oder Wasserstoffperoxyd und Ammoniak gewonnen wird. Die Wechselwirkung der OH-Gruppen in 2,2'-Stellung zur Biphenyl-Verknüpfung erhöht bei III die Acidität um mehr als 2 pK-Einheiten⁴⁾.

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

Eingegangen am 5. Mai 1961 [Z 91]

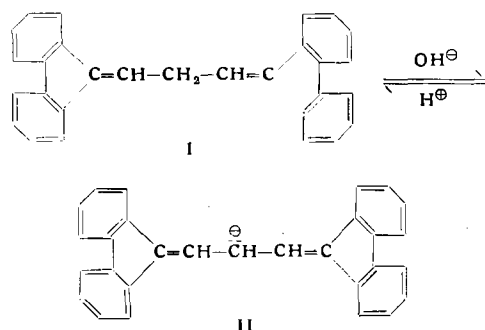
¹⁾ XIV. Mittell. über Orceinfarbstoffe; XIII. Mittell. H. Musso u. S. P. Mannsfeld, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ H. Musso u. H. Beecken, Chem. Ber. 90, 2150 [1957]; H. Musso u. H. Krämer, Chem. Ber. 91, 2001 [1958]. — ³⁾ M. C. Traub u. C. Hock, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2615 [1884]; R. Benedikt u. P. Julius, Mh. Chemie 5, 534 [1884]; C. Wurster, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2938 [1887]. — ⁴⁾ Vgl. H. Musso u. H.-G. Matthies, Chem. Ber. 94, 356 [1961].

Über einen ungewöhnlich aciden Kohlenwasserstoff

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. HERBERT FISCHER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Aus Propargyl-di-magnesiumbromid und Fluorenol erhält man das 1,5-Bis-diphenylen-pentin-(2)-diol-(1,5), welches nach Hydrierung der Dreifachbindung und Wasserabspaltung in das 1,5-Bis-diphenylenpentadien-(1,4) (I) übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff (C₂₉H₂₀, hell ockerfarbige Nadeln, Fp 180 °C, λ_{max} in Chloroform 258, 320 m μ) zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs aus. Schon n/10 wäßrige Lauge überführt das in Tetrahydrofuran gelöste Pentadien in das tiefblaue Anion II, welches 29 + 1 = 4·7 + 2 π -Elektronen¹⁾ besitzt und sauerstoffempfindlich ist. In gut evakuierten Gefäßen hält sich die blaue Farbe tagelang. Durch Zusatz von viel sauerstofffreiem Wasser kann man aus dem blauen Anion den Kohlenwasserstoff fast quantitativ zurückgewinnen.



Vergleichende Messungen ergaben, daß unser Kohlenwasserstoff die Acidität des Fluoradens²⁾ noch übertrifft, für welches eine dem Phenol vergleichbare Säurestärke angegeben wurde. Im Gegensatz zu Fluoraden zeigt I am Modell keine Spannung. Das 1,1,5,5-Tetraphenyl-pentadien-(1,4)³⁾, dessen Endgruppen nicht eingeebnet sind, gibt mit wäßriger Lauge kein Salz.

Eingegangen am 2. Juni 1961 [Z 97]

¹⁾ D. h. 4n + 2 (nach E. Hückel) mit n = 7. — ²⁾ H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 82, 934 [1960]. — ³⁾ G. Wittig u. B. Obermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2214 [1935].

Verwendung von Thionyl-di-imidazol zur Peptidsynthese

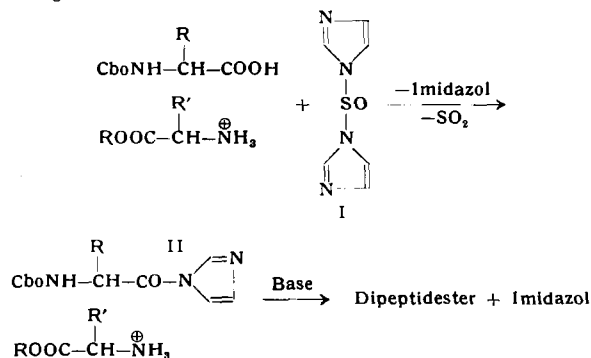
Von Prof. Dr. TH. WIELAND¹⁾ und K. VOGELER

Institut für Organische Chemie an der Universität Frankfurt/M.

1953 haben Th. Wieland und G. Schneider²⁾ gezeigt, daß N-Aminoacyl-Derivate des Imidazols als aktivierte Aminosäuren zur Peptidsynthese dienen können. 1958 benützten G. W. Anderson und R. Paul³⁾ das von H. A. Staab⁴⁾ synthetisierte Carbonyl-di-imidazol, um die Imidazolidine der Aminosäuren leicht zugänglich zu machen und sie ohne Isolierung zur Kupplung mit einem Amino-

säure- oder Peptidester weiter zu verwenden. Wir zeigen hier an der Kupplung von Cbo-D,L-alanin mit Glycinäthylester, daß auch das jüngst von H. A. Staab und K. Wendel⁵⁾ beschriebene Thionyl-di-imidazol (I) ein Kupplungsreagens bei Peptidsynthesen ist.

Es wurde in Tetrahydrofuran (THF) bei 0 °C unter Rühren gearbeitet und durch Variation der Mengenverhältnisse der Reaktanten und der Reihenfolge ihres Vermischens die optimale Ausbeute an Cbo-dipeptidester ermittelt. Diese ergab sich zu 75 %, wenn man je 5 mmol der Cbo-Aminosäure und des Ester-hydrochlorids zu 50 cm³ der THF-Lösung von 10 mmol I langsam zusetzte und dann 5 mmol Triäthylamin, ebenfalls gelöst in wenig THF zugab. Die Möglichkeit zu diesem „Eintopf“-Verfahren ergibt sich dadurch, daß I mit der Cbo-Aminosäure ohne Gegenwart einer Base reagiert (siehe auch^{5)) und daher die Amino-Komponente, als Hydrochlorid geschützt, zugegen sein kann, ohne mit I zu reagieren.}



Erst nach der (raschen) Bildung des Imidazolidins II setzt durch Basenzusatz die Peptidkupplung ein. Versuche zur Peptidcyclisierung nach diesem Muster sind im Gange.

Eingegangen am 25. Mai 1961 [Z 93]

¹⁾ „Über Peptidsynthesen“, 23. Mitteilung; 22. Mitteilung: Th. Wieland, H. Merz u. G. Pfeiderer, Chem. Ber. 93, 1816 [1960]. — ²⁾ Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953]. — ³⁾ G. W. Anderson u. R. Paul, J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958]. — ⁴⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ⁵⁾ H. A. Staab u. K. Wendel, Angew. Chem. 73, 26 [1961].

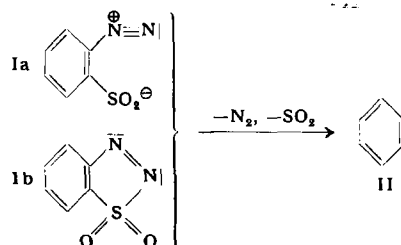
Neuer Zugang zu Dehydrobenzol-Reaktionen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. R. W. HOFFMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Herstellung von Dehydrobenzol durch Einwirkung starker Basen auf Halogenaromaten beschränkt die synthetischen Anwendungsmöglichkeiten auf Substrate, die unter diesen Bedingungen unverändert bleiben. Bisher sind nur wenige Wege erschlossen, Dehydrobenzol unter anderen Bedingungen zu erzeugen; die Photolyse von o-Jodphenyl-quecksilberjodid¹⁾, von Phthaloylperoxyd²⁾ und die thermische Zersetzung von Phenyl diazonium-o-carboxylat³⁾.

Ausgehend vom Natriumsalz der o-Amino-benzolsulfonsäure wurde durch Diazotieren eine Verbindung gewonnen, deren Analyse mit der Formel C₆H₄N₂O₂S in Einklang ist. Die Verbindung könnte als Betain (Ia) oder als Heterocyclus (Ib) vorliegen:



Ib ist wahrscheinlicher auf Grund der Löslichkeit in Äther, Benzol, Chloroform, der Schwerlöslichkeit in Wasser und dem IR-Spektrum nach (Abwesenheit einer Bande bei 2300 cm⁻¹).

I zersetzt sich rasch oberhalb 0 °C und verpufft zwischen 40 °C und 60 °C. In Lösung entwickelt sich ab etwa 10 °C Stickstoff und Schwefeldioxyd.

Die Zersetzung in Wasser lieferte 34 % Phenol und in Äthanol 23 % Phenetol. In Furan bildete sich 45 % α -Naphthol. Mit Anthracen in Tetrahydrofuran gewann man 21 % Triptycen und mit Phenylazid im gleichen Solvens 47 % 1-Phenyl-benztriazol.