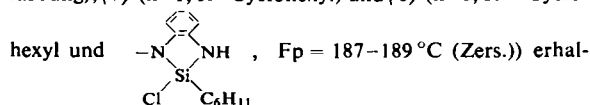
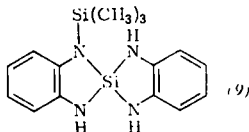


Es wurden u. a. die Verbindungen (5) ($n=0$, $R=-CH_3$, $F_p = 91-93^\circ C$), (6) ($n=1$, $R=-CH_3$, Zers. ab $99^\circ C$ unter Braunfärbung), (7) ($n=1$, $R=Cyclohexyl$) und (8) ($n=0$, $R=Cyclo-$



ten. Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Die äußerst instabilen Zwischenverbindungen des Typs (4) konnten noch nicht rein isoliert werden.

Mit $SiCl_4$ bildet sich die kristalline Spiroverbindung (9) (Zers. ab $200^\circ C$ unter Braunfärbung).



$C_6H_5SiCl_3$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$ reagieren nicht mehr unter den Bedingungen, die für die Darstellung der obigen Verbindungen angewandt wurden.

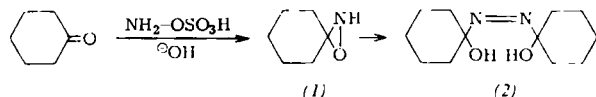
Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 420]

Ein Halbaminale des Diimids

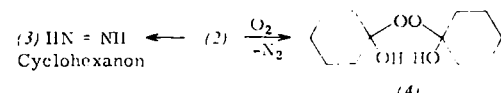
Von Dozent Dr. Ernst Schmitz, Dr. R. Ohme und cand. chem. S. Schramm

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Bei der alkalischen Zersetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure wurde das Auftreten von Diimid nachgewiesen [1]. Setzt man Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Cyclohexanon in alkalischer Lösung bei $+10^\circ C$ um, so erhält man in 44% Ausbeute eine kristalline Verbindung, die sich als 1.1'-Dihydroxy-azocyclohexan (2) erwies. Als Zwischenstufe der Bildung von (2) tritt Cyclohexanon-isoxim (1) auf.



(2) kann als Halbaminale des Diimids aufgefaßt werden. Es zerfällt schon bei Raumtemperatur schnell in Cyclohexanon, Stickstoff und Hydrazin im Verhältnis 4:1:1. Dieser Zerfall verläuft über Diimid (3): Beim Zerfall in Gegenwart von Chinon wurde Hydrochinon gebildet (Ausb. 49%), Azobenzol wurde zu Hydrazobenzol hydriert (Ausb. 55%, identifiziert als Benzidin) [2].



Bewahrt man (2) unter Luftzutritt bei $-15^\circ C$ auf, so verschwindet innerhalb einiger Tage der gesamte Stickstoff aus dem Molekül. Man isoliert in ca. 80proz. Ausbeute 1.1'-Dihydroxy-dicyclohexylperoxyd (4), F_p und Misch- F_p [3] 65 bis $66^\circ C$.

Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 424]

[1] Ernst Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961); R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

[2] Zur Hydrierwirkung des Diimids: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353; E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, Tetrahedron Letters 1961, 347; E. E. van Tamelen u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725; 3729 (1961).

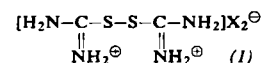
[3] N. A. Milas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. 61, 2431 (1939).

Über Formimidoester-disulfide

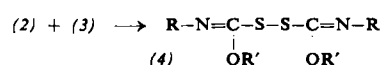
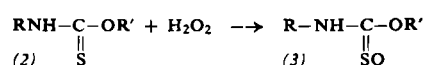
Von Priv.-Doz. Dr. W. Walter und Dipl.-Chem. K.-D. Bode

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

Die durch Oxydation von Thioharnstoff erhältlichen Salze des Formamidindisulfids (1) sind bekannt.



Wir fanden nun, daß N-monosubstituierte Thionurethane (2) mit Wasserstoffperoxyd zu Formimidoester-disulfiden (4) oxydiert werden können. Das bei dieser Reaktion intermediär auftretende Thionurethan-S-oxyd (3) kann chromatographisch mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden.



(4a) $R' = C_2H_5$; $F_p = 98^\circ C$

(4b) $R' = C_3H_7$; $F_p = 88-90^\circ C$

$R = C_6H_5$

Außer (4a) und (4b) bildeten sich durch oxydative Entschwefelung die entspr. Urethane. Daß auch bei tertiären Thionurethanen ein S-Oxyd als Zwischenstufe auftritt, konnte durch eine bei der Oxydation von N,N-Dimethyl-O-[o-nitrophenyl]thionurethan auftretende rotbraune Färbung mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden. Es handelt sich hier um das schon von Billeter vermutete „labile Superoxyd“ [1].

Es ist bemerkenswert, daß die von den N-monosubstituierten Thionurethanen abgeleiteten Disulfide (4) in freier Form stabil sind, während bei den analogen Verbindungen des Thioharnstoffs (1) nur die Salze dargestellt werden können.

Eingegangen am 14. Januar 1963 [Z 429]

[1] O. Billeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1853 (1910).

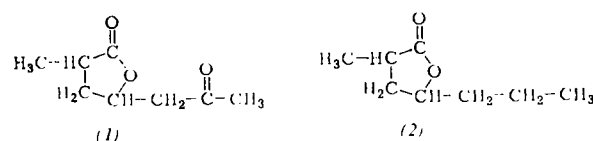
Über die Einwirkung von Chloramin auf o-substituierte Phenole

Von Prof. Dr. W. Theilacker, Dr. K. Ebke, Dipl.-Chem. L. Seidl und Dipl.-Chem. S. Schwerin

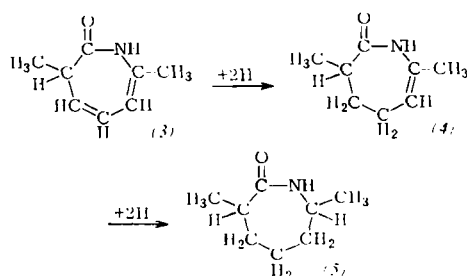
Institut für organische Chemie der TH Hannover

Aus Phenolaten in geschmolzenen Phenolen erhält man mit Chloramin im Falle der 2.6-disubstituierten Phenole farblose, gut kristallisierte, beständige und im Vakuum destillierbare Substanzen [1], die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer Umlagerung durch Mineralsäuren als O-Arylhydroxylamine betrachtet haben. Die daraus mit Mineralsäure entstehenden Produkte sind stickstoff-frei und enthalten zwei Sauerstoffatome mehr; auf Grund ihrer Eigenschaften und des oxydativen Abbaues wurde ihnen die Konstitution von 2-Hydroxy-2.6-dialkyl-cyclohexandionen-(1.3) zuerteilt [2].

Eingehende Untersuchungen ergaben jetzt, daß die letzteren Verbindungen Derivate des γ -Butyrolactons (z. B. (1)) sind, wie vor allem aus dem Reduktionsprodukt nach Clemmensen, einem dialkylierten γ -Butyrolacton (2) hervorging.



Weitere Untersuchungen zeigten dann auch, daß die Umsetzungsprodukte mit Chloramin keine O-Arylhydroxylamine, sondern zweifach ungesättigte ϵ -Caprolactame der Konstitution (3) sind. Die Lage der Doppelbindungen in (3) ist durch



IR- und KMR-Spektren der Verbindungen (3)–(5), sowie durch die Aufspaltung von (3) und (4) mit Mineralsäuren, die stickstoff-freie Ketoverbindungen liefert, gesichert.

Eingegangen am 7. Januar 1963 [Z 431]

[1] Dissertation K. Ebke, TH Hannover 1959, s. a. W. Theilacker, u. E. Wegner, Angew. Chem. 72, 131 (1960).

[2] W. Theilacker, Angew. Chem. 72, 498 (1960).

Wirkung des Imidazols bei Peptidsynthesen mit den Thiophenyl-Verbindungen

Über Peptidsynthesen, XXVII [1]

Von Prof. Dr. Th. Wieland, Dr. H. Determann und cand. chem. W. Kahle

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Thiophenyl-Verbindungen acylierter Aminosäuren können als aktivierte Derivate für die Peptidbildung dienen [2]. Von gewissem Vorteil schien die Verwendbarkeit von Wasser als Lösungsmittel und damit die Möglichkeit, auch freie Aminosäuren in Gegenwart von schwachen Basen wie Pyridin zu kuppeln [3]. Allerdings betrugen die Ausbeuten auch bei längerem Erhitzen nur ca. 50 %. Wie wir jetzt gefunden haben, kann man in Gegenwart von Imidazol unter viel milderen Bedingungen ohne nennenswerte Racemisierung zu einer guten Peptidausbeute kommen:

1,5 g (3,46 mM) Carbobenzoxyl-glycyl-L-phenylalanin-thiophenylester (Fp = 104 °C) und 0,420 g (5,56 mM) Glycin werden in der Lösung von 10 g Imidazol in 3 ml Wasser 1 h auf 40 °C gehalten. Aufarbeitung wie bei Lit. [4] beschrieben, ergibt 1,2 g (88 % der Theorie) an öligem Carbobenzoxyl-glycyl-phenylalanyl-glycin; beim Anderson-Test [5] mit dem Äthylester erwiesen sich über 95 % als L-Verbindung.

Eingegangen am 16. Januar 1962 [Z 432]

[1] 26. Mitteilung Th. Wieland u. K. Vogeler, Angew. Chem. 74, 904 (1962).

[2] Th. Wieland u. W. Schäfer, Angew. Chem. 63, 146 (1951).

[3] Th. Wieland et al., Liebigs Ann. Chem. 573, 99 (1951).

[4] H. Determann, O. Zipp u. Th. Wieland, ibid. 651, 172 (1962).

[5] G. W. Anderson u. F. M. Callahan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2902 (1958).

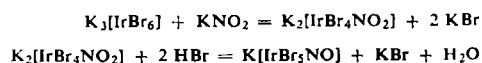
Eine Nitrosyl-Verbindung des Iridiums

Von Prof. Dr. L. Malatesta und Dr. Maria Angoletta

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano, Terzo gruppo di ricerca del C. N. R.

Vom Iridium, von dem kürzlich einige Halogen-carbonyl-Verbindungen und Halogeno-carbonyl-metallate [1,2] beschrieben wurden, war bisher keine Nitrosyl-Verbindung bekannt. In dem Kalium-pentabromonitrosyl-iridiat(III),

$K[IrBr_5NO]$ (1), das sich in kleinen Mengen bei der Einwirkung von verd. Salpetersäure auf $K_2[IrBr_6]$ bildet, haben wir jetzt die erste Verbindung dieser Reihe gefunden. (1) wurde dann von uns in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten:



(1) ist eine stabile, goldbraun kristallisierende, diamagnetische Substanz, die in Wasser, Alkohol, Tetrahydrofuran, Äthylacetat und Acetonitril löslich ist. Sie verhält sich wie ein starker einwertiger Elektrolyt. Das IR-Spektrum zeigt zwischen 4000 und 700 cm^{-1} eine einzige, ziemlich intensive Absorptionsbande bei 1930 cm^{-1} , die der koordinativen NO^+ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

(1) ist die erste Verbindung dieses Typs, bei der sich das Metall in der Oxydationsstufe III befindet. Die Frequenz der NO -Valenzschwingung fügt sich gut in die folgende, durch Anstieg der Oxydationsstufe des Metalls von -I nach III gekennzeichnete Serie [3] ein:

$K_3[V^{-I}(CN)_5NO]$: 1575; $K_3[Mn^I(CN)_5NO]$: 1730;

$K_2[Ru^{II}Cl_5NO]$: 1905; $K[Ir^{III}Br_5NO]$: 1930

(1) ist isoster mit $K_2[IrBr_5CO]$ ($\nu_{CO} = 2061\text{ cm}^{-1}$) [2] und diesem recht ähnlich. Beide Verbindungen zeigen trotz ziemlich niedriger Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung eine bemerkenswerte hydrolytische und thermische Stabilität. Eingegangen am 17. Januar 1963 [Z 436]

[1] L. Malatesta u. F. Canziani, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 81 (1961).

[2] L. Malatesta u. L. Naldini, im Druck.

[3] C. G. Barraclough u. J. Lewis, J. Chem. Soc. (1960), 4842; J. Lewis, R. J. Irving u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 32, (1958).

Harnsäure-3-ribofuranosid und Harnsäure-3-glucopyranosid

N-Glykoside durch siliciumorganische Synthese

Von Prof. Dr. L. Birkofer, Dr. A. Ritter und Dipl.-Chem. H. P. Köhlthau [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

A. R. Davis, E. B. Newton und St. R. Benedict [2] isolierten aus Rinderblut ein Harnsäureribosid, welches von H. S. Forrest, D. Hatfield und J. M. Lagowski [3] als 3-Ribosid (1) erkannt wurde. Wir konnten (1) sehr einfach aus Tetrakis-

