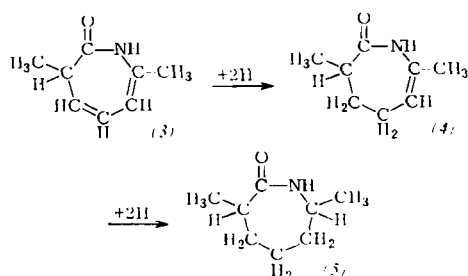


Weitere Untersuchungen zeigten dann auch, daß die Umsetzungsprodukte mit Chloramin keine O-Arylhydroxylamine, sondern zweifach ungesättigte ϵ -Caprolactame der Konstitution (3) sind. Die Lage der Doppelbindungen in (3) ist durch



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).

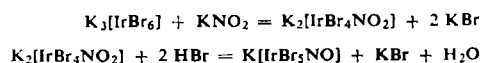
Eine Nitrosyl-Verbindung des Iridiums

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).

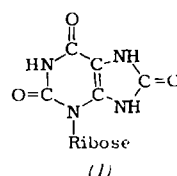
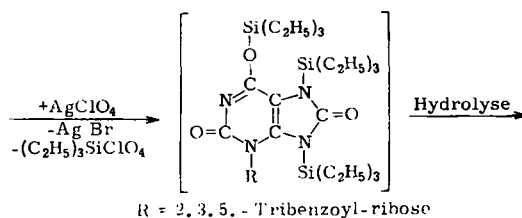
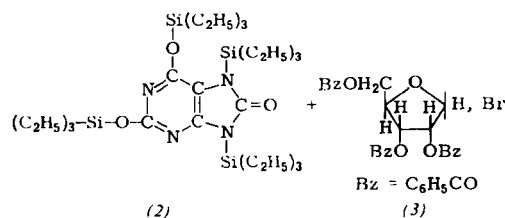
Harnsäure-3-ribofuranosid und Harnsäure-3-glucopyranosid

N-Glykoside durch siliciumorganische Synthese

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



triäthylsilylharnsäure (2) [4] und 1-Brom-2.3.5-tribenzoylribose (3) [5] in Gegenwart von Silberperchlorat in sehr guter Ausbeute (90 % der Theorie) synthetisieren.

Durch erneute Isolierung des natürlichen Harnsäureribosids aus Rinderblut nach [3] überzeugten wir uns von der Übereinstimmung der physikalischen Daten (IR-Spektren, UV-Spektren und optische Drehung) von Natur- und Syntheseprodukt.

Eine Glykosidifizierung von (2) ließ sich auch erreichen, indem statt Silberperchlorat Natriumjodid verwendet oder auf den Zusatz dieser Stoffe überhaupt verzichtet wurde, was jedoch schärfere Reaktionsbedingungen erforderte. Auf diese Weise erhielten wir aus (2) und α -Acetobromglucose ein Harnsäureglucosid, welches bezüglich seiner UV-Spektren

(gemessen bei pH 1; 7 und 14) völlig mit (1) übereinstimmte. Dieses bislang in der Natur nicht gefundene Produkt ist somit ebenfalls eine in 3-Stellung substituierte Harnsäure.

Eingegangen am 23. Januar 1963 [Z 435]

[1] 18. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; 17. Mitteilung L. Birkofer, A. Ritter u. W. Gießler, Angew. Chem. 75, 93 (1963).

[2] J. biol. Chemistry 54, 595 (1922).

[3] J. chem. Soc. (London) 1961, 963.

[4] L. Birkofer u. A. Ritter, Angew. Chem. 71, 372 (1959); L. Birkofer, H.P. Köhlthau u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2810 (1960).

[5] R. K. Ness, H. W. Diehl u. H. G. Fletcher Jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 763 (1954).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Comité Internationale de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique (CITCE)

24. bis 29. September 1962 in Rom

Das Hauptthema [1] der 13. Tagung, „*Neuere Methoden zur Untersuchung der Elektrodenkinetik und deren Anwendungen*“ wurde in nahezu 90 Vorträgen behandelt. Eine gewisse Unterteilung des Themas ergab sich aus den Fortschritten, Grundlagen und Möglichkeiten verschiedener methodischer Prinzipien erörternden Hauptreferaten zu den Themen: Wechselspannungsverfahren (Messung der faradayschen Impedanz und faradayschen Gleichrichtung) durch P. Delahay (Baton Rouge, USA); Potentiostatische und chronopotentiometrische Impulsmethoden durch H. Gerischer (München); Polarographie durch J. Koryta (Prag); Rotierende Scheibenelektroden durch B. Levich (Moskau).

I. Wechselspannungsverfahren

Ständig wachsende Bedeutung erlangen die in jüngster Zeit entwickelten, auf dem faradayschen Gleichrichtungseffekt basierenden Verfahren. Infolge der Nichtlinearität der Elektrodenprozesse verursacht eine Polarisierung der Elektrode durch eine einem bestimmten Gleichspannungspotential überlagerte Wechselspannung grundsätzlich eine (kleine) Änderung des Gleichspannungspotentials, was einer Gleichrichterwirkung entspricht. Verhindert man diese Potentialverschiebung, so muß hierzu ein entsprechender „Gleichrichtungsstrom“ fließen. Die um Größenordnungen gesteigerte Empfindlichkeit bei gleichzeitig erheblich vermehrter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der faradayschen Gleichrichtungsverfahren vermittelt neue Möglichkeiten zur vertieften Untersuchung von Elektrodenprozessen (Aufdeckung von schnellen Teilschritten und Doppelschichteinflüssen, Studium der Adsorption des Depolarisators) sowie zur Spurenanalyse (bis 10^{-8} Mol/l). Die faradayschen Gleichrichtungsverfahren werden daher künftig oft die Methoden der Wahl sein.

Über eine gemeinsam entwickelte und vielseitig anwendbare faradaysche Gleichrichtungsmethode („High Level Faradaic Rectification“) wurde in den Vorträgen von G. C. Barker (Harwell) und H. W. Nürnberg (Jülich) berichtet. Während eines kleinen Zeitintervalles t_3 von 40 msec wird die Testelektrode (z. B. Hg-Tropfelektrode mit kontrollierter Tropfzeit) durch eine Folge rechteckiger Spannungsimpulse (40 bis 400) wählbarer Dauer t_1 (10^{-4} bis 10^{-6} sec)

polarisiert. Zwischen den einzelnen Pulsen liegen einstellbare Ruhezeiten von 10^{-3} bis 10^{-4} sec.

Die Pulsfolgen sind einer langsam linear wachsenden Gleichspannung überlagert. Die von der während jeder Pulszeit t_1 injizierten Ladungsmenge abhängige Potentialänderung der Elektrode (200 mVolt bis 1,5 Volt) wird durch die Kapazität eines kleinen Kondensators (150 bis 500 pF) bestimmt, der in Serie zur Elektrode und damit deren Doppelschichtkapazität liegt und dem von einem Generator mit niedriger Ausgangsimpedanz Hochspannungspulse (ca. 250 Volt) der Dauer t_1 zugeführt werden. Dieses Polarisationsprinzip, durch einen Kondensator wesentlich kleinerer Kapazität als die Doppelschichtkapazität der Elektrode, stellt ausreichend große Pulse zum Studium der Elektrodenreaktion über ausgedehnte Potentialbereiche und sehr kurze Aufladungszeiten für die Doppelschichtkapazität ($\leq 10^{-7}$ sec) sicher. In jeder Pulsfolge t_3 wird z. B. während t_1 reduziert und in t_2 – ausreichend reversible Durchtrittsreaktion vorausgesetzt – der in der Phasengrenze Elektrode/Lösung befindliche Betrag an Reduktionsprodukt wieder oxidiert. Infolge Abdiffusion (bzw. nachgelagerten schnellen chemischen Reaktionen) während t_1 ist aber der Mittelwert dieses anodischen Stromes immer kleiner als der des kathodischen. (Bei total irreversiblen Elektrodenprozessen tritt zwar keine Reoxydation ein, aber doch eine analoge Stromdifferenz infolge der durch die während t_1 und t_2 unterschiedlichen Potentiale verursachten unterschiedlichen Durchtrittsgeschwindigkeiten). Nur diese Stromdifferenz wird registriert. Sie stellt einen „Gleichrichtungsstrom“ i_{FR} dar; denn dieser Gleichstrom wird infolge der Gleichrichterwirkung des Elektrodenprozesses durch die polarisierende Wechselspannung hervorgerufen. Mittels eines Tiefpaßfilters werden die Mittelwerte i_{FR} über jeweils die 2. Hälfte jeder Pulsfolge t_3 durch einen Gleichspannungspolarographen registriert. Dieses Registrierprinzip verbindet die Vorzüge einer „sampling“-Technik gegenüber der Aufzeichnung einer momentanen Einzelinformation mit Vorteilen, die aus der optimalen Wahl des Registrierzeitpunktes erwachsen. Man erhält ein weitgehend von Störeinflüssen freies Polarogramm klassischer Form, da unerwünschte Signale, wie die Kapazitätsstromkomponente, zum Registrierungszeitpunkt bereits praktisch völlig abgeklungen sind. Die Grenzströme liefern den gleichen Informationsgehalt wie diejenigen eines klassischen Gleichspannungspolarogrammes mit (praktisch nicht verwirklichtbaren) Tropfzeiten von 10^{-4} bis 10^{-6} sec. Je kleiner die Polarisationszeit, desto schnellere Reaktionen werden grundsätzlich meßbar. Für $t_1 = 10^{-6}$ sec sind Geschwindigkeitskonstanten ≤ 30 cm sec $^{-1}$ erfaßbar, womit diese Methode eines der empfindlichsten elektrochemischen Relaxationsverfahren darstellt. Die Untersuchung

[1] Außer dem Hauptthema wurden die Gebiete: Batterien, Korrosion und Elektrochemie von Hochtemperatursystemen in getrennten Vortragssitzungen erörtert. Alle Vorträge der Tagung (organisiert vom italienischen C.I.T.C.E.-Sekretariat, Ltg. Prof. L. Cavallaro, Ferrara) werden in *Electrochimica Acta* veröffentlicht.