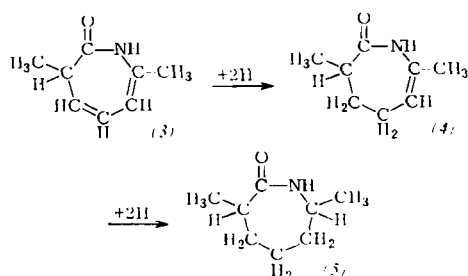


Weitere Untersuchungen zeigten dann auch, daß die Umsetzungsprodukte mit Chloramin keine O-Arylhydroxylamine, sondern zweifach ungesättigte ϵ -Caprolactame der Konstitution (3) sind. Die Lage der Doppelbindungen in (3) ist durch



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).

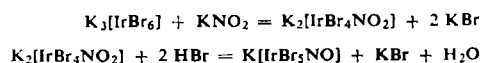
Eine Nitrosyl-Verbindung des Iridiums

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-

