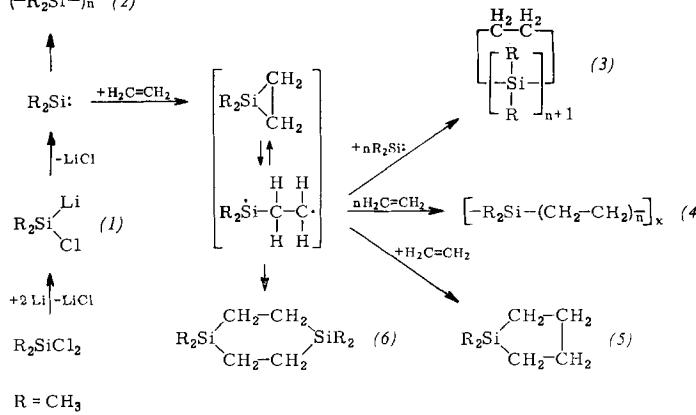
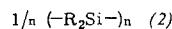


Entstehung und Reaktionen des Dimethylsilylens, eines Siliciumanalogons der Carbene

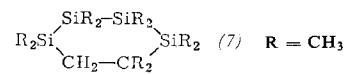
Von Dr. O. M. Nefedow und cand. chem. M. N. Manakov

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Bei der Umsetzung von Dimethylidichlorsilan mit Li in Tetrahydrofuran ($0\text{--}10^\circ\text{C}$) unter gleichzeitigem Durchleiten von Äthylen bilden sich neben festen und flüssigen hochmolekularen Siliciumkohlenwasserstoffen — (3) und (4) — in geringer Ausbeute (2–5 %) 1.1-Dimethyl-1-silacyclopentan (5) sowie 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disilacyclohexan (6). (5) und (6) entstehen auch aus R_2SiCl_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$), Na in Benzol und C_2H_4 bei $105\text{--}120^\circ\text{C}$ im Autoklaven, ferner bei der thermischen Zersetzung (300°C) des Polydimethylsilylens (2) [1] in Anwesenheit von C_2H_4 . Die Bildung der Si-haltigen Heterocyclen (5) und (6), der Telomeren (3) und der Polymeren (4) läßt sich nur über das intermediäre Auftreten eines Dimethylsilylens deuten, da unter den angewendeten Bedingungen Li nicht an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von Monoolefinen angelagert wird [2], und Äthylen bei $105\text{--}120^\circ\text{C}$ nicht mit Si-Li-Bindungen wie in (1) reagiert [3].



Mit Isobutylen an Stelle von Äthylen scheidet sich 1.1.2.2.3.3.4.4.5.5-Dekamethyl-1.2.3.4-tetrasilacyclohexan, (7), $F_p = 44\text{--}45^\circ\text{C}$, aus, während die Anwesenheit von Cyclohexen oder von n-1-Hepten zu flüssigen, sauerstoffhaltigen Telomeren wie $\text{C}_6\text{H}_{10}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_4\text{O}_2$, $K_p = 74^\circ\text{C}/0,3$ Torr oder $\text{C}_7\text{H}_{14}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_4\text{O}_2$, $K_p = 96^\circ\text{C}/2$ Torr, führt.



Die intermediäre Bildung von Silylenen ist überall dort zu erwarten, wo Diorganyl-dichlorsilane mit Alkalimetallen umgesetzt werden [1, 4]. In gleicher Weise läßt sich über $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ mit Li entstandenes Dimethylgermen an Olefine addieren.

Eingegangen am 9. Dezember 1963 [Z 633]

[1] M. E. Volpin, Yu. D. Koreskov, V. G. Dulova u. D. N. Kurzanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).

[2] P. Vaculik: Chemie der Monomeren. Bd. I, Verlag der Tschechoslowakischen Akademie, Prag 1956.

[3] V. Franzen, Chem. Ber. 95, 1964 (1962); K. Ziegler u. H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).

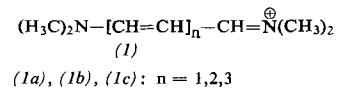
[4] O. M. Nefedow, M. N. Manakov u. A. D. Petrow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1961, 1717; 1962, 1228; H. Gilman, Angew. Chem. 74, 950 (1962).

Gehinderte innere Rotation an Cyaninfarbstoffen

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Doz. Dr. C. Jutz,
Dr. W. Seiffert und Dipl.-Chem. D. Grosse

Physikalisch-Chemisches Institut und Organisch-Chemisches
Institut der Technischen Hochschule München

Die Protonenresonanz der Kettenchromophore des Dimethylamino-propyliden- (1a), Dimethylamino-pentadienylen- (1b) und Dimethylamino-heptatrienylen-dimethylammoniumperchlorats (1c) entspricht dem AX_2 , $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$ -bzw. $\text{AB}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ -Typ. Im Grundzustand liegt all-trans-Konfiguration vor [1].



Bei Normaltemperatur liefern die Methylgruppen der Auxochrome von (1a) und (1b) in neutralem Medium jeweils zwei gleichstarke Signale (siehe Tabelle 1). Diese Aufspaltung der Methyl-Signale ist temperaturabhängig und geht etwa linear mit der Feldstärke (bei (1a) in HCCl_3 : 11,75 Hz bei 60 MHz; 4,4 Hz bei 25 MHz). In neutralem Medium ist sie weitgehend lösungsmittel-unabhängig. Zugesetzte Fremdionen bleiben ohne Einfluß auf die Aufspaltung.

Die experimentellen Befunde weisen auf eine gehinderte innere Rotation der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen um die $\text{N} \cdots \text{C}_\alpha$ -Bindung hin [2, 3], wie sie für Carbonyl-Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ von Gutowsky u. a. [4] beschrieben worden ist. Wie alle cis-trans-Umlagerungen ist die innere Rotation säure-katalysiert. Solange die Rotation der Dimethylamino-Gruppen eingefroren ist, befinden sich die Protonen der beiden frei drehbaren CH_3 -Gruppen in verschiedenen effektiven Feldstärken.

Die Höhe der Energiebarriere E_a für die Drehung um die $\text{N} \cdots \text{C}_\alpha$ -Bindung wurde nach Gutowsky [4] abgeschätzt (siehe Tabelle 1). Mit wachsender Kettenlänge nehmen E_a und T_{Koll} (Temperatur, bei der beide Methyl-Signale zusammenfallen) ab. (1c) zeigt bei Normaltemperatur nur noch ein Methyl-Signal (siehe Tabelle 1).

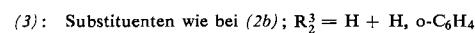
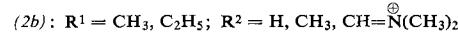
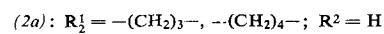
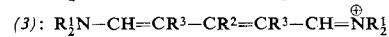
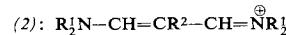
Tabelle 1. Protonen-Resonanzsignale ($\delta \equiv$ Chemical shift), Kopplungs-constanten (J) und Aktivierungsenergien (E_a) von Dimethylamino-polyenyliden-dimethylammoniumperchloraten.
Standard: Tetramethylsilan, extern.

	(1a)	(1b)	(1c)
δ_α [ppm] [*]	-7,4 ₉ ; Dublett	-7,1 ₇ ; Dublett	-7,1 ₆ ; Dublett
Konz./Lösungsm.	0,5 M/ D_2O	0,1 M/ CD_3COCD_3	0,05 M/ CD_3COCD_3
$J_{\alpha\beta}$ [Hz]	11,8	11,8	11,8
δ_β [ppm]	-5,1 ₉ ; Triplet	-5,3 ₃ ; Quartett	-5,31; Quartett
Konz./Lösungsm.	0,5 M/ D_2O	0,1 M/ CD_3COCD_3	0,05 M/ CD_3COCD_3
$J_{\beta\gamma}$ [Hz]		12,7	12,7
δ_γ [ppm]		-7,0; Triplet	-6,8 ₈ ; Quartett
Konz./Lösungsm.		0,1 M/ CD_3COCD_3	0,05 M/ CD_3COCD_3
$J_{\gamma\delta}$ [Hz]			12,6
δ_δ [ppm]			-5,6 ₉ ; Triplet
Konz./Lösungsm.			0,05 M/ CD_3COCD_3
δ_{CH_3} [ppm]	-3,2 ₃ u. -3,0 ₃	-2,7 ₉ u. -2,5 ₉	-2,7
Konz./Lösungsm.	0,5 M/ D_2O	0,1 M/ CD_3COCD_3	0,05 M/ CD_3COCD_3
E_a [kcal/Mol]	17	10	7
Lösungsm.	$\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$
T_2 [sec/rad] [**]	0,227	0,274	0,227

[*] Die Kohlenstoffatome der Kette werden vom quartären Stickstoffatom aus mit $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ usw. bezeichnet.

[**] T_2 ist die transversale Relaxationszeit in Sekunden/radian und wird aus der Linienbreite $\Delta\omega_{1/2}$ abgeschätzt.

Säurezusatz erniedrigt die Aktivierungsenergie der Rückorientierung (0,11 Vol % H₂SO₄ in 0,2 M wäßriger Lösung verringert bei (1a) E_a von 17 auf 8,6 kcal/Mol). Das NMR-Spektrum der Protonen der Kettenglieder wird dabei nicht geändert, d. h. die trans-Verknüpfung der Cyaninkette bleibt erhalten. Jedoch tritt ein Protonenaustausch in β-Stellung der Cyaninkette ein, der in D₂O bei Zusatz von etwa 0,1 Vol % D₂SO₄ so langsam erfolgt, daß die Kinetik untersucht werden kann. Die β-Stellung der Kette wird deuteriert; an der Stelle des α-Dubletts erscheint ein Singlett (in 0,04 N D₂SO₄ ist die Geschwindigkeitskonstante k ≈ 2 · 10⁻⁴ sec⁻¹). Gehinderte Rotation von N(Aalkyl)₂-Gruppen wurde auch bei Verbindungen des Typs (2) und (3) gefunden.



Eingegangen am 15. Januar 1964 [Z 667]

[1] G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).

[2] G. Scheibe et al., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 (1963); W. Seiffert, Dissertation, Technische Hochschule München, 1962.

[3] G. S. Hammond et al., J. physic. Chem. 67, 1655, 1659 (1963).

[4] H. Gutowsky et al., J. chem. Physics 25, 1228 (1956).

Der Furfuryloxycarbonyl-Rest, eine acidolytisch leicht abspaltbare N-Schutzgruppe für Peptidsynthesen

Von Prof. Dr. G. Losse, Dr. H. Jeschkeit und Dipl.-Chem. E. Willenberg

Institut für Organische Chemie
der Universität Halle-Wittenberg

Als N-Schutzgruppen bei Peptidsynthesen haben sich Urethangruppen bewährt: sie können unter schonenden Bedingungen abgespalten werden.

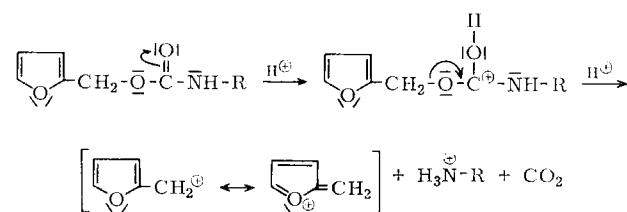
Systematische Studien mit neuen Urethangruppierungen zeigten, daß der Furfuryloxycarbonyl- (Carbofuroxy-, Cfo-) Rest extrem säurelabil ist und bei Zimmertemperatur mit zwei Äquivalenten HBr in Eisessig bei einer Konzentration von 85 mg/cm³, entspr. einer etwa 6-proz. Lösung, nach drei Minuten fast quantitativ von der Aminogruppe entfernt wird (Tabelle 1). Die Abspaltung verläuft auch bei 0 °C rasch und quantitativ.

Tabelle 1. Acidolyse von Cfo-Glycinbenzylester (1), Glycinbenzylester (2) und Cbo-Glycin (3) bei 20 °C in HBr/Eisessig.

Substanz	Äquiv. HBr Äquiv. (1), (2) bzw. (3)	HBr [mg/cm ³]	Anteil an gespaltenem (1), (2) bzw. (3) [%] nach						
			1	1,5	2	3	5	10	15 min
1)	2	450	90	90	90	90			
1)	2	200	87	91	92	91			
1)	2	85	79	85	87	90	92	92	
1)	1	85	65	75	79	84	87	90	91
1)	2	50	21	30	40	54	70	83	85
1)	1	50	15	24	30	43	59	73	77
2)	2	85	<1		<1		<1		<1
3)	2	85	0	0		2			4

Unter diesen Bedingungen bleiben N-Cbo- und C-Benzylestergruppen quantitativ erhalten. Im Gegensatz dazu werden Cfo- und Cbo-Rest in neutraler Lösung hydrogenolytisch annähernd gleich schnell entfernt.

Die hohe Acidolysegeschwindigkeit des Cfo-Restes beruht auf der Bildung des stark mesomeriestabilisierten Furfurylkations.



Als vinyloge Acetale sind die Furfurylester säureempfindlich wie Acetale.

Tabelle 2. Cfo-Aminosäuren, -dipeptide und -dipeptidbenzylester.

Cfo-Verbindung [a]	Fp [°C]
Cfo-glycin	76–77
Cfo-DL-alanin	82
Cfo-DL-valin	100–101
Cfo-DL-leucin	95–96
Cfo-DL-phenyl-alanin	100–102
Cfo-glycyl-glycin	125
Cfo-glycyl-DL-alanin	155–156
Cfo-glycyl-DL-valin	106–107
Cfo-glycyl-DL-phenyl-alanin	146–147
Cfo-DL-valyl-glycin-benzylester	132
Cfo-DL-phenyl-alanyl-glycin-benzylester	118–120
Cfo-DL-leucyl-glycin-benzylester	79–80

[a] Die Cfo-Dipeptide wurden nach der Nitrophenylester-, die Cfo-Dipeptid-benzylester nach der Carbodimid-Methode dargestellt.

N-Cfo-Aminosäuren entstehen durch Umsetzung von Furfurylalkohol mit α-Isocyano-fettsäureestern und anschließende Verseifung [1] oder direkt aus Aminosäureestern und Chlorameisensäure-furfurylester, der sich bei –60 °C in toluolischer Lösung aus äquivalenten Mengen Furfurylalkohol, Phosgen und Triäthylamin bildet. Die Cfo-Verbindungen werden als Dicyclohexyl-ammonium-Salze isoliert. Tabelle 2 zeigt Beispiele.

Eingegangen am 16. Januar 1964 [Z 658]

[1] F. C. McKay u. N. F. Albertson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4686 (1957); St. Goldschmidt u. M. Wick, Liebigs Ann. Chem. 575, 217 (1952).

IR-spektroskopische Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole

Von Dr. Gerhard Habermehl

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole werden IR-spektroskopisch gewöhnlich an Hand der C—O-Valenzschwingung unterschieden, die für primäre Alkohole bei etwa 1050 cm⁻¹, für sekundäre bei etwa 1100 cm⁻¹ und für tertiäre Alkohole bei etwa 1150 cm⁻¹ auftritt [1]. Da diese Banden im Bereich der Gerüstschwingungen liegen, ist die Zuordnung bisweilen schwierig. Für die 1. Oberschwingung der OH-Valenzschwingung ist der Bereich von 7000 bis 7080 cm⁻¹ angegeben [2–4], doch wurde zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen bisher nicht unterschieden.

Es zeigte sich nun, daß primäre Alkohole bei 7090 bis 7115 cm⁻¹, sekundäre bei 7067 bis 7078 cm⁻¹ und tertiäre bei 7042 bis 7053 cm⁻¹ absorbieren, und zwar unabhängig davon, ob das Kohlenstoffatom, das die Hydroxygruppe trägt, durch Methyl- oder durch Phenylgruppen substituiert ist (Tabelle 1).