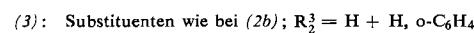
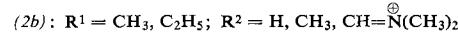
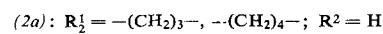
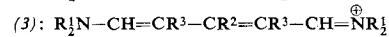
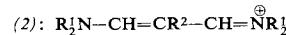


Säurezusatz erniedrigt die Aktivierungsenergie der Rückorientierung (0,11 Vol % H₂SO₄ in 0,2 M wäßriger Lösung verringert bei (1a) E_a von 17 auf 8,6 kcal/Mol). Das NMR-Spektrum der Protonen der Kettenglieder wird dabei nicht geändert, d. h. die trans-Verknüpfung der Cyaninkette bleibt erhalten. Jedoch 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.

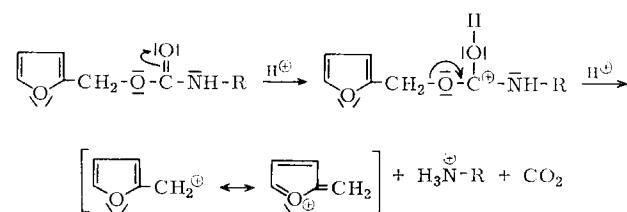
Systematische Studien mit neuen Urethangruppierungen zeigten, daß der Furfuryloxycarbonyl- (Carbofuroxy-, Cfo-) Rest extrem säurelabil ist und bei Zimmertemperatur mit zwei Äquivalenten HBr in Eisessig bei einer Konzentration von 85 mg/cm³, entspr. einer etwa 6-proz. Lösung, nach drei Minuten fast quantitativ 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 Carbodiimid-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).

Tabelle 1. Absorption einiger Alkohole im nahen Infrarot [5].

	Frequenz [cm ⁻¹]
<i>primäre Alkohole</i>	7090–7115
Methanol	7115
Äthanol	7090
1-Propanol	7095
1-Butanol	7095
1-Pentanol	7095
Isoamylalkohol	7105
N-Methyl-aminoäthanol	7100
2-Amino-2-methylpropan-1-ol	7100
<i>sekundäre Alkohole</i>	7067–7078
2-Propanol	7070
2-Butanol	7075
Cyclohexanol	7075
1-Aminopropan-2-ol	7078
Sedamin	7067
Samandarin	7074
Cholesterin	7070
<i>tertiäre Alkohole</i>	7042–7053
Trimethylcarbinol	7050
Triphenylcarbinol	7051
1-Phenylcyclohexan-1-ol	7042
1-Phenylcyclopentan-1-ol	7043
Methyl-äthyl-phenyl-carbinol	7049
Dimethyl-äthyl-carbinol	7053

Die geringen Frequenzunterschiede erfordern sehr sorgfältiges, langsames Registrieren im Bereich der Bande. Das Bandenmaximum wird am Frequenzzählwerk abgelesen, andernfalls können Verschiebungen von 5 bis 10 cm⁻¹ auftreten. Die angegebenen Frequenzen wurden in 1- bis 5-proz. Lösungen in spektroskopisch reinem CCl₄ gemessen. Die Konzentration der Lösungen war ohne Einfluß auf die Bandenlage.

Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 664]

[1] L. J. Bellamy: Infrared Spectra of Complex Molecules. Verlag Methuen u. Co., London 1958, S. 96.

[2] R. F. Goddu u. D. Delker, Analytic. Chem. 32, 140 (1960).

[3] W. Kaye, Spectrochim. Acta 6, 257 (1954).

[4] O. H. Wheeler, Chem. Reviews 59, 629 (1959).

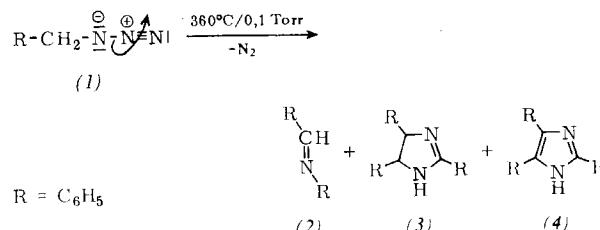
[5] Perkin-Elmer, Modell 125.

Pyrolyse von Benzylazid in der Gasphase

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. D. Kühlung

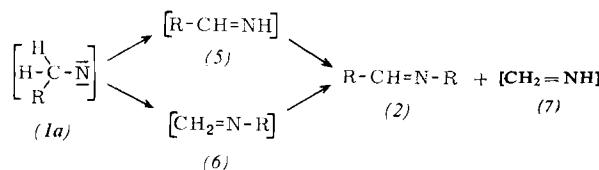
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Die thermische Zersetzung von Aziden wird entscheidend durch das Lösungsmittel beeinflußt [1]. Wir untersuchten deshalb die Pyrolyse des Benzylazids (1) in der Gasphase bei 360 °C/0,1 Torr mit Stickstoff als Inertgas. Chromatographisch konnten wir bisher isolieren: Benzalanilin (2), Fp = 53–54 °C, 20 % Ausbeute; 4,5-Dihydro-2,4,5-triphenylimidazol (3) (Pikrat: Fp = 258 °C), 29 % Ausbeute und 2,4,5-Triphenyl-imidazol (4), Fp = 274–275 °C, 12 % Ausbeute.



Die Bildung von (2) ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß sich Benzylaziden (1a) sowohl zu Benzalimin (5) isomerisiert als auch in Methylenanilin (6) umlagert. Die Azo-

methine (5) und (6) bilden (2), wobei Methylenamin (7) als leichtflüchtige Komponente verdrängt wird.



Die Verbindung (3) entsteht wahrscheinlich nicht unmittelbar aus (1a), sondern aus (5), da Benzaldehyd unter vergleichbaren Bedingungen in einer NH₃-Atmosphäre gleichfalls (3) bildet [2], das als Pikrat charakterisiert wurde [3]. Aus (3) entsteht (4) offenbar durch Dehydrierung.

Nach diesen vorläufigen Ergebnissen stabilisiert sich Benzylazid vorwiegend durch Wasserstoffverschiebung zu Benzalimin (5), das zu (2), (3) und (4) weiterreagiert [4]. Die Wanderung des Phenylrestes, bei der das nicht faßbare Methylenanilin (6) entsteht, tritt dagegen nur untergeordnet ein; sie bestimmt die Menge an (2).

Eingegangen am 5. Februar 1964 [Z 665]

[1a] Th. Curtius u. G. Ehrhart, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1559 (1922); [1b] Th. Curtius u. W. Klavehn, J. prakt. Chem. 125, 464 (1930); [1c] Th. Curtius u. K. Raschig, ibid. 125, 466 (1930).

[2] Die Bildung von (3) aus (5) wurde auch in flüssigem NH₃ beobachtet. Vgl. H. Smith: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Interscience, New York-London 1963, Bd. I/2, S. 286.

[3] D. Kühlung, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1963.

[4] (4) wurde auch bei der thermischen Zersetzung von Benzylazid in Bernsteinsäureester [1c] erhalten neben einer Verbindung vom Fp = 229 °C. Diese Substanz ist nicht 1-Benzyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol, da ein von uns nach R. Stollé u. K. Thomä, J. prakt. Chem. 73, 288 (1906), dargestelltes analysenreines Präparat bei 219 °C schmolz.

Spaltung der f-Säureamidbindung in Vitamin-B₁₂-Analogen durch Propionibacterium shermanii

Von Doz. Dr. W. Friedrich und Dr. E. König
unter Mitarbeit von Waltraud Sandeck

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Hamburg

Bei der Biosynthese von Analogen des Vitamins B₁₂ [1] in *Propionibacterium shermanii* aus Cobinamid-Analogen, die im Alkanolaminteil fluoriert sind, wird bei Verwendung kobaltfreier Medien manchmal praktisch das gesamte Ausgangsmaterial in Vitamin B₁₂ umgewandelt. Das ist besonders deutlich, wenn 1-Amino-2-hydroxy-2-(o-fluorophenyl)-äthan, 1-Amino-2-hydroxy-2-(p-fluorophenyl)-äthan oder 1-Amino-2-hydroxy-3,3,4,4,5,5-heptafluorpentan den Alkanolaminteil bilden.

