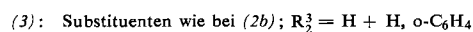
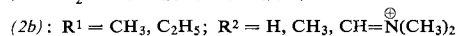
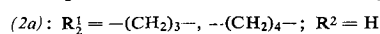
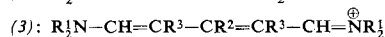
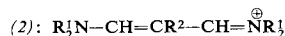


Säurezusatz erniedrigt die Aktivierungsenergie der Rückorientierung (0,11 Vol % H₂SO₄ in 0,2 M wäßriger Lösung verringert bei (1a) E_a von 17 auf 8,6 kcal/Mol). Das NMR-Spektrum der Protonen der Kettenglieder wird dabei nicht geändert, d. h. die trans-Verknüpfung der Cyaninkette bleibt erhalten. Jedoch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

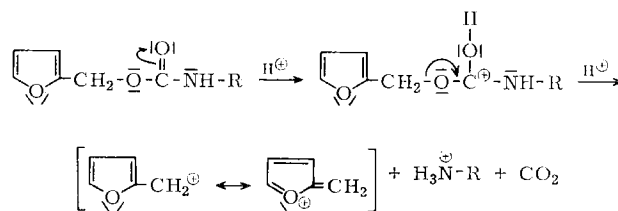
Systematische Studien mit neuen Urethangruppierungen zeigten, daß der Furfuryloxycarbonyl- (Carbofuroxy-, Cfo-) Rest extrem säurelabil ist und bei Zimmertemperatur mit zwei Äquivalenten HBr in Eisessig bei einer Konzentration von 85 mg/cm³, entspr. einer etwa 6-proz. Lösung, nach drei Minuten fast quantitativ 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	HBr [mg/cm ³]	Anteil an gespaltenem (1), (2) bzw. (3) [%] nach							
	Äquiv. (1), (2) bzw. (3)		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 -dipeptid-benzylester.

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).