

Rh-Kontakt wird der Stickstoff am Fe-Kontakt bei 400 °C quantitativ in NH₃ überführt, das in 0,001 N KH(IO₃)₂-Lösung absorbiert wird. Durch jodometrische Rücktitration mit biamperometrischer Endpunktsanzeige wird der N-Gehalt festgestellt.

Vorversuche zu Peptid-Synthesen mit Isonitrilen [147, 148]

I. Ugi (Vortr.), K. Offermann und H. Herlinger, Leverkusen

L-(-)-α-Phenyläthylamin (1), Isobutyraldehyd (2), Benzoesäure (4) und tert.-Butylisocyanid (8) vereinigen sich nahezu quantitativ zum L-Valin-Derivat (12t) [147] vom Fp = 116 bis 116,5 °C ([α]_D²⁰ = +36°, Methanol c = 5) und D-Valin-Derivat (12e) vom Fp = 136–136,5 °C ([α]_D²⁰ = -200°). Das von den Reaktionsbedingungen abhängige Mengenverhältnis (12t):(12e) = Q läßt sich aus dem Drehwert von (ohne Diastereomeren-Trennung) gereinigtem (12t) + (12e) genauer ermitteln [± 1% (12t)] als aus dem Drehwert des durch saure, entalkylierende Hydrolyse aus (12t) + (12e) erhaltenen Valins [148].

Versetzt man methanolische Lösungen äquivalenter Mengen (1) + (2) + (4) oder (7) + (4) der Konzentration c₀ bei 0 °C mit (8), so folgt der sterische Ablauf der Reaktion innerhalb

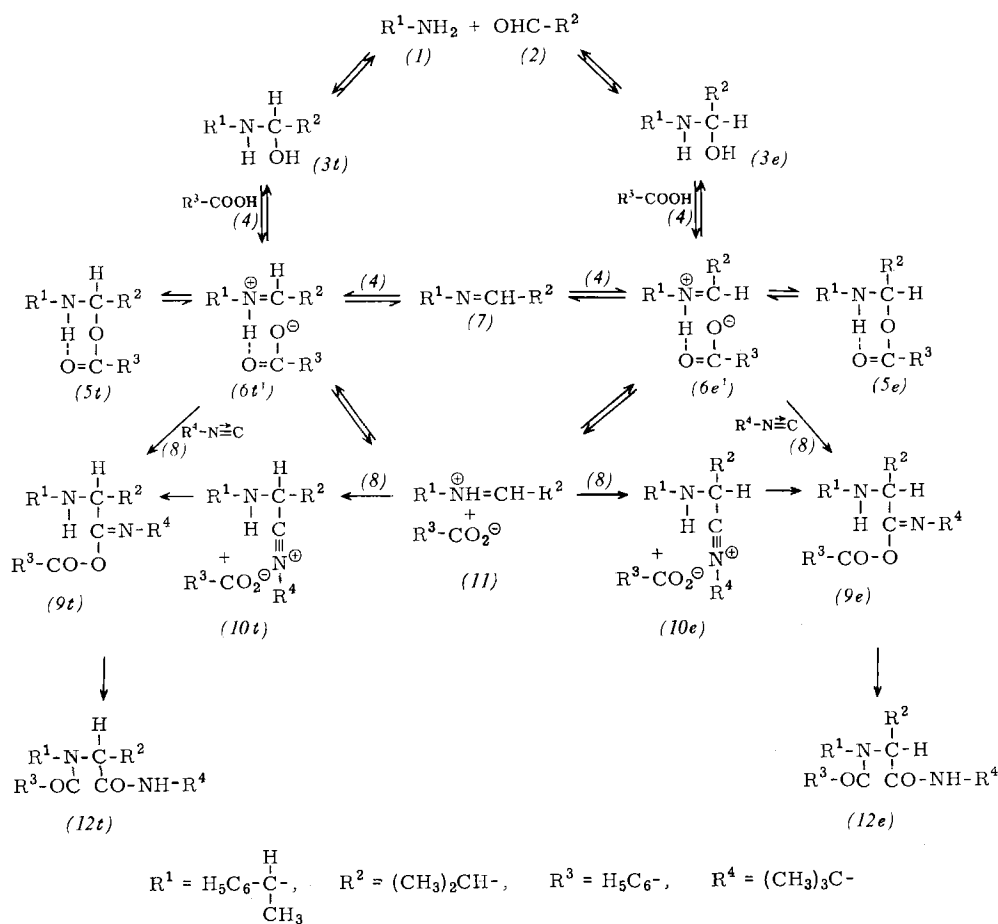
Dieser Reaktionsablauf läßt sich durch das vereinfachte Modell



darstellen, in dem (5t), (5e), (6t') und (6e') als Teilsystem B, (4) + (1) + (2) oder (4) + (3t) + (3e) oder (4) + (7) als C und (11) als D zusammengefaßt sind. Produkt A, das aus den „threo-“ und „erythro-orientierten“, nicht durch Lösungsmittelmoleküle getrennten Ionenpaaren (6t') und (6e') [den reaktiven Formen von (5t) und (5e), die mit H-Brückenaddukten von (4) + (7) protomer sein können] durch „Einschiebung“ von (8) gebildet wird, entspricht (12t) + (12e) im Verhältnis Q_A, während E für ein Gemisch von (12t) + (12e) im Verhältnis Q_E steht, das [über die Zwischenstufen (10t) und (10e)] dem solvatisierten, unorientierten Ionenpaar (11) entstammt. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionen B ⇌ C ⇌ D und (6t') ⇌ (6e') rascher ablaufen als B → A und D → E, und der zusätzlichen Bedingung c_B ≪ c₀ kann mit Hilfe dieser Modellvorstellung die Gl. (a) abgeleitet werden;

$$\frac{Q - Q_E}{Q - Q_A} = -f \cdot c_0 \quad (a), \quad \text{mit } Q_A = \frac{k_{6t' \rightarrow 9t} \cdot K_{6e' \rightleftharpoons 6t'}}{k_{6e' \rightarrow 9e}} \quad (b), \quad Q_E = \frac{k_{11 \rightarrow 10t}}{k_{11 \rightarrow 10e}} \quad (c) \quad \text{und}$$

$$f = \frac{(1+Q_E)(k_{6t' \rightarrow 9t} \cdot K_{6e' \rightleftharpoons 6t'} + k_{6e' \rightarrow 9e}) K_{4+7 \rightleftharpoons 6t'+6e'}}{2(1+Q_A)(1+K_{6e' \rightleftharpoons 6t'})(k_{11 \rightarrow 9t} + k_{11 \rightarrow 9e})(1 + \sqrt{K_{4+7 \rightleftharpoons 11}}) \sqrt{K_{4+7 \rightleftharpoons 11}}} \quad (d),$$



t = threo-Formen; e = erythro-Formen

der analytischen Fehlergrenze der Gl. (a) mit Q_E = 3,72, Q_A = 0,15 und f = 2,20 (vgl. Gl. (b) bis (d) und Tabelle).

c ₀ [Mol/kg]	0,010	0,050	0,105	0,256	0,522	1,075	1,59	2,41
Q _{gef.}	3,52	3,28	2,97	2,36	1,78	1,23	0,96	0,72
Q _{ber.} nach Gl. (a)	3,65	3,34	3,05	2,43	1,81	1,21	1,00	0,71

[147] Vgl. I. Ugi u. K. Offermann, Angew. Chem. 75, 917 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 624 (1963); K. Offermann, Dissertation Universität München, 1964.

wobei k Reaktionsgeschwindigkeits- und K Gleichgewichtskonstanten der durch die Indices bezeichneten Reaktionen bedeuten.

Die Konformationsspannungs-Differenz der diastereomeren Übergangszustände beträgt für den ausschließlich kinetisch kontrollierten Reaktionszweig [vgl. (c)] $\Delta ZF_{11 \rightarrow 10e} - \Delta ZF_{11 \rightarrow 10t} = 0,71$ (kcal/Mol), für den gleichgewichtsabhängigen Weg [vgl. (b)] laut Curtin-Hammett-Prinzip $\Delta ZF_{6t' \rightarrow 9t} - \Delta ZF_{6e' \rightarrow 9e} = 1,02$ (kcal/Mol).

[148] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962); K. Sjöberg, Svensk kem. Tidskr. 75, 493 (1963).