

16. *Pentakis-trimethylsilyl-glucose* [4]

Man vermischt 10 mMol D-Glucose mit 70 mMol N-Trimethylsilyl-acetamid (92) und erhitzt 15 min auf 180 °C. Durch Destillation im Vakuum werden Acetamid und überschüssiges (92) entfernt. Bei der Fraktionierung geht Pentakis-trimethylsilyl-glucose bei 115 °C und 0,08 Torr in 98-proz. Ausbeute über.

17. *Tetrakis-1.2.3.4-trimethylsilyl-glucose* (95) [4]

50 mMol D-Glucose und 220 mMol (92) werden in 100 ml Pyridin gelöst und 2½ Std. gekocht. Nach Abdestillieren des Pyridins und Acetamids wird der Rückstand fraktioniert, wobei (95) bei 117 °C und 0,01 Torr in 73-proz. Ausbeute erhalten wird.

18. *N-Trimethylsilyl-L-leucin-trimethylsilylester* [3, 7, 72]

Man erhitzt 10 g L-Leucin in 45 g Hexamethyldisilazan (99) mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (Badtemperatur 130–140 °C) bis zur Lösung und kocht dann noch weitere 30 min. Nach dem Abkühlen fügt man 150 ml Benzol, 2,6 g Triäthylamin und 2,7 g Trimethylchlorsilan (3) hinzu und läßt etwa 12 Std. bei Raumtemperatur stehen. Das Filtrat wird vom Niederschlag befreit und bei 12 Torr destilliert. Zunächst geht überschüssiges (99) und dann der Ester über. Es werden 19,5 g (92 % Ausbeute) N-Trimethylsilyl-L-leucin-trimethylsilylester vom Kp = 104 °C/12 Torr gewonnen.

19. *Peptidsynthesen*

a) *Nach dem Phosphoroxychlorid-Verfahren* [75]

Eine Lösung von 0,02 Mol N-Carbobenzoxy-glycin in 100 ml Tetrahydrofuran wird auf –15 °C abgekühlt. Unter Rühren fügt man eine Lösung von 0,02 Mol (1,84 ml) reinstem Phosphoroxychlorid in 10 ml Tetrahydrofuran tropfenweise hinzu. Anschließend versetzt man zunächst mit 0,02 Mol (2,8 ml) Triäthylamin und läßt darauf eine Lösung von 0,02 Mol N-Trimethylsilyl-DL-leucin-trimethylsilylester und 0,02 Mol Triäthylamin in 20 ml Tetrahydrofuran so zutropfen, daß die Temperatur nicht über –10 °C ansteigt. Es wird noch 5 bis 10 min gerührt. Nach 2 Std. Stehenlassen bei –10 °C wird die Verbindung durch tropfenweises Zugabe von 50 ml Was-

ser unter Rühren hydrolysiert. Nach Entfernen des Tetrahydrofurans bei Raumtemperatur (12 Torr) fällt N-Carbobenzoxy-glycyl-DL-leucin aus, Fp = 127 °C nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser, Ausbeute 85 %.

b) *Nach der Imidazolid-Methode* [81]

0,01 Mol N-Carbobenzoxy-DL-valin und 1,75 g N,N'-Carbonyl-di-imidazol (6) werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1 Std. auf 50 °C erwärmt. Nach Zutropfen von 0,011 Mol N-Trimethylsilyl-glycyl-β-alanin-trimethylsilylester zur abgekühlten Lösung erhitzt man 3 Std. unter Rückfluß und entfernt das Tetrahydrofuran bei 11 Torr. Man zersetzt den Rückstand mit 40 ml Wasser, trennt das Hexamethyl-disiloxan ab und säuert die wäßrige Lösung nach Filtration mit 6 N HCl (kongosauer) an. Das N-Carbobenzoxy-DL-valyl-glycyl-β-alanin fällt dabei kristallin aus (Ausbeute 87 %), Nadelbüschel vom Fp = 175 °C aus Wasser.

c) *Nach der Chlorkohlensäureester-Methode* [81]

0,01 Mol N-Carbobenzoxy-Gly-Gly-Gly-β-Ala und 0,01 Mol (1,4 ml) Triäthylamin löst man in 100 ml Tetrahydrofuran/Dimethylsulfoxyd (1:1). Zu der auf –5 °C abgekühlten Lösung tropft man unter Rühren 0,01 Mol (0,96 ml) Chlorameisensäureäthylester in 15 ml Tetrahydrofuran, rührt noch 30 min bei dieser Temperatur und fügt dann 0,012 Mol N-Trimethylsilyl-Gly-Gly-β-Ala-trimethylsilylester in 30 ml Tetrahydrofuran zu. Nach 90 min Rühren bei –5 °C wird noch 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend kurz zum Sieden erhitzt. Das Tetrahydrofuran zieht man bei 12 Torr (Badtemperatur 40 °C) und das Dimethylsulfoxyd bei 0,1 Torr ab. Der Rückstand wird zur Hydrolyse mit 40 ml Wasser versetzt, das 1 g NaHCO₃ enthält. Das N-Carbobenzoxy-Gly-Gly-Gly-β-Ala-Gly-Gly-β-Ala fällt in 92-proz. Ausbeute an und schmilzt nach Umkristallisieren aus 20-proz. Methanol bei 276 °C (Zers.).

d) *Nach der p-Nitrophenylester-Methode* [80]

29,6 g N-Carbobenzoxy-L-prolin-p-nitrophenylester, 10,1 g L-Prolin und 23 g N-Trimethylsilyl-acetamid (92) werden bei 65 °C (Badtemperatur) zusammengeschmolzen und weitere 6 Std. unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 100 ml gesättigte KHCO₃-Lösung zu und schüttelt die Lösung dreimal mit je 40 ml Essigester/Äther (1:2) aus. Nach Entfernung des restlichen organischen Lösungsmittels bei 12 Torr wird die wäßrige Lösung über Aktivkohle filtriert und mit 18-proz. HCl auf pH = 2 angesäuert. Das Carbobenzoxy-prolyl-prolin fällt kristallin aus; durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser werden 25 g (90 % Ausbeute) vom Fp = 190 °C erhalten; [α]_D²⁰ = –103 ± 1 (c = 1 in Methanol).

Eingegangen am 3. August 1964 [A 417]

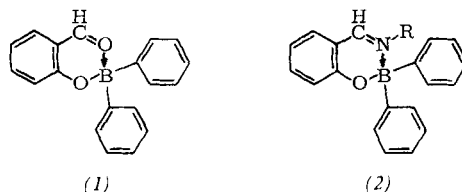
ZUSCHRIFTEN

Benzo-bora-dioxa- und Benzo-aza-bora-oxa-cyclohexadiene

Von Prof. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. C. Schleyerbach

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster und Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Salicylaldehyd mit Diphenylborinsäure oder ihrem Anhydrid, dem Tetraphenyldiboroxyd, entsteht das 5.6-Benzo-3-diphenylbora-2.4-dioxa-1.5-cyclohexadien (1) mit dem gleichen Grundgerüst wie eine von Kästner [1] hergestellte Komplexverbindung des Acetophenons mit Bortrifluorid.



In Gegenwart von Aminen oder besser mit den Azomethinderivaten des Salicylaldehyds und Diphenylborinsäure entstehen Derivate des bisher unbekannten Benzo-aza-diphenylbora-oxa-cyclohexadiens (2).

Äquimolare Mengen der Azomethine und Tetraphenyldiboroxyd wurden je für sich in Äthanol oder Äthanol/Benzol

	R	Fp [°C]	UV [mμ] [a]	$\epsilon \times 10^{-3}$	Farbe im festen Zust.
(1)	—	151	M 236 M 325 S 370	13 2,7 1	leuchtend gelb
(2a)	—H	193	M 280 M 375	8 2,5	bläugelb
(2b)	—OH	157	M 259 M 305	10 3	weiß
(2c)	—C ₃ H ₇	103	M 239 M 360 S 402	11 2 1	hellgelb
(2d)	—C ₄ H ₉	104	M 239 M 360 S 402	12 2,5 1	gelb
(2e)	—C ₂ H ₄ OH	145	M 280 M 370	10 3,5	hellgelb
(2f)	—C ₆ H ₅	154	M 269 M 337	10 8	ockergelb
(2g)	—C ₆ H ₄ OH(o)	159	M 355 M 418	9,5 9,5	zitronengelb

[a] M = Maximum; S = Schulter; Lösungsmittel: Methanol.

(1:1) gelöst; die Lösungen wurden vereinigt und kurz aufgekocht. Beim Erkalten kristallisieren die Verbindungen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 70 %. Die Verbindungen lassen sich aus Benzol/Äthanol (ca. 1:1) umkristallisieren. Sie schmelzen unzerstört und sind an der Luft, im festen Zustand und in Lösung, auch in neutralen und schwach sauren wäßrigen Lösungen, beständig; durch wäßriges Alkali werden sie zersetzt.

Werden die aus Anilin oder o-Aminophenol erhaltenen Azomethine statt mit Tetraphenyldiboroxyd mit Flavognost® (Diphenylborinsäure-β-aminoäthylester) umgesetzt, so entsteht (2e) an Stelle von (2f) bzw. (2g).

Eingegangen am 1. März 1965 [Z 926]

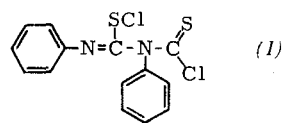
[1] D. Küstner, Angew. Chem. 54, 273, 296 (1941).

Synthese von N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloriden durch Chlorierung von Isothiocyanaten [*]

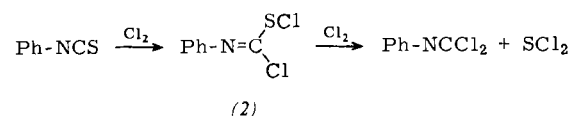
Von Dr. G. Ottmann und H. Hooks jr.

Olin Mathieson Chemical Corporation, Chemicals Division
New Haven, Connecticut (USA)

Bei der Synthese von Phenylisocyanid-dichlorid aus Phenylisothiocyanat und Chlor isolierte Helmers [1] ein unbeständiges Addukt, dem Dyson und Harrington [2] die Struktur (1) zuschrieben.



Wir haben jetzt gefunden, daß der erste Schritt bei der Chlorierung von Phenylisothiocyanaten in der Addition eines Moleküls Chlor an eine Isothiocyanatgruppe besteht, wobei N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride (2), eine bisher unbekannte Verbindungskategorie, gebildet werden.

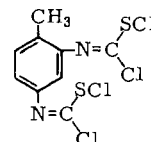
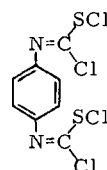
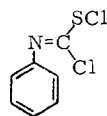


Auch die Verbindung der Struktur (1) entsteht, ist aber lediglich das Produkt einer Nebenreaktion.

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride (2) lassen sich in reiner Form und in hohen Ausbeuten gewinnen, wenn man

die in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten aromatischen Isothiocyanate bei 0 bis 10°C mit einem Molekül Chlor pro NCS-Gruppe behandelt. Die kristallisierten Verbindungen können durch Umkristallisieren aus Pentan oder Hexan gereinigt werden.

Wir haben folgende Verbindungen hergestellt: N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchlorid (3) [gelbes Öl, $n_D^{25} = 1,6291$; 91,5% Ausbeute], N,N'-Phenyl-1,4-bis-(S-chlor-isothiocarbamylchlorid) (4) [gelbe Kristalle, Fp = 82–83°C; 97,8% Ausbeute] und N,N'-Tolyl-2,4-bis-(S-chlor-isothiocarbamylchlorid) (5) [gelbe Kristalle, Fp = 75–75,5°C; 65% Ausbeute].



Ihre Strukturen wurden durch Verbrennungsanalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und NMR-Spektroskopie und durch chemische Reaktionen, über die wir demnächst berichten werden, sichergestellt. N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride sind feuchtigkeitsempfindlich und wärmeempfindliche Verbindungen, die sich jedoch unterhalb 0°C in einer trockenen Stickstoffatmosphäre einige Zeit unverändert aufbewahren lassen.

Eingegangen am 1. März 1965 [Z 927]

[*] Chlorierung von Isothiocyanaten, I. Mitteilung.

[1] O. Helmers, Chem. Ber. 20, 786 (1887).

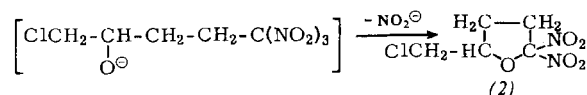
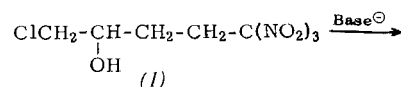
[2] G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1940, 191; 1942, 150.

Synthese von 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran

Von Dr. E. Steininger

Battelle-Institut, Frankfurt/Main

Reaktion von 1-Chlor-5,5,5-trinitropentan-2-ol (1) mit Triäthylamin, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd, oder (am besten) mit Natrium-tert.-butylat oder Natriumhydroxyd in Äther bei 0°C ergibt nicht wie erwartet 1,2-Epoxy-5,5,5-trinitropentan, sondern in einer Ausbeute bis zu 86 % das bisher unbekannte 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran (2).



Das Ausgangsmaterial (1) erhielten wir durch Reduktion von 1-Chlor-5,5,5-trinitropentan-2-on (3) mit Natriumborhydrid in CH₃OH mit 90 %, (3) durch Addition von CH(NO₂)₃ an Chlormethylvinylketon mit 85 % Ausbeute.

Die Konstitution von (2) (Kp = 104–105°C/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,4893$) wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum (Protonenverhältnis 1:2:2:2 bei 5,1; 3,9; 2,4 und 3,2 ppm) nachgewiesen.

Die hier beschriebene Reaktion ist unseres Wissens die erste unter Abspaltung eines Nitrit-Ions verlaufende Cyclisierung einer Nitroverbindung.

Eingegangen am 4. März 1965 [Z 936]