

Analog entsteht aus (4) und Triphenylphosphin das p-Tolylsulfonylcarbamoylimino-triphenylphosphoran (6),  $F_p = 146-146,5^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 83 %. Die Strukturen der Verbindungen sind durch ihre Spektren gesichert.

Eingegangen am 3. Januar 1966 [Z 143]

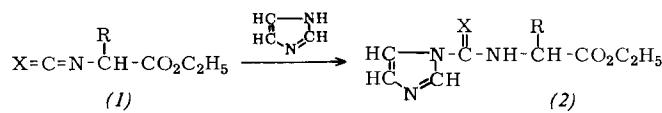
- [1] R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964).  
 [2] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

## Peptidsynthesen mit N-(1-Imidazolylcarbonyl)- und N-(1-Imidazolylthiocarbonyl)-aminoäureestern

Von Dr. J. Gante

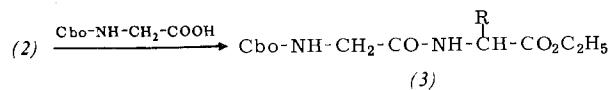
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Beim Vermischen der  $\alpha$ -Isocyanatofettsäure-äthylester (1a) bis (1d)<sup>[1]</sup> mit Imidazol (Molverhältnis 1:1) entstehen die bisher unbekannten N-(1-Imidazolylcarbonyl)-aminoäure-äthylester (2a)-(2d). Analog ergibt Isothiocyanatoessigsäure-äthylester<sup>[2]</sup> mit Imidazol den N-(1-Imidazolylthiocarbonyl)-glycin-äthylester (2e).



	R	X	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(2a)	-H	O	84	107-108	
(2b)	-CH <sub>3</sub>	O	92	73-74	
DL-Form					
(2c)	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	89	130-132	
DL-Form					
(2d)	-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	79	59-62	$[\alpha]_D^{22} = -81,4^\circ$ (c = 1, Essigester)
L-Form					
(2e)	-H	S	53	94-96	

Die Verbindungen (2a)-(2e) sind farblose, aus wasserfreiem Essigester oder aus Essigester/Petroläther ausgezeichnet kristallisierende Substanzen. Die Imidazolid-Gruppierung am Aminoende ist ähnlich reaktionsfähig wie in den „carboxyl-aktivierten“ N-Carbobenzoxy(Cbo)-aminoäure-imidazoliden<sup>[3]</sup>, so daß (2a)-(2e) gleichfalls zu Peptidsynthesen – jedoch unter Kettenverlängerung am Aminoende – verwendet werden können. So ergeben (2a)-(2e) mit äquimolaren Mengen Cbo-Glycin beim Erhitzen (5-8 Std.) auf 75-85 °C unter Abspaltung von Imidazol und CO<sub>2</sub> bzw. COS die Di-peptide (3a)-(3e). Sie lassen sich durch Umfällen aus Äthanol/Wasser oder Essigester/Petroläther reinigen.



	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(3a)	-H	80	81-82	
(3b)	-CH <sub>3</sub>	63	54-56	
DL-Form				
(3c)	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	88-89	
DL-Form				
(3d)	-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61	76-79	$[\alpha]_D^{22} = -36,5^\circ$ (c = 1, Methanol)
L-Form				
(3e)	-H	49	80-82	

Gegenüber den Isocyanaten, aus denen sie entstehen, sind die Verbindungen (2a)-(2e) geruchlos und als kristalline Stoffe bequemer zu handhaben. Außerdem lassen sie sich unter schonenderen Bedingungen (Isocyanate bei 110 °C) mit Cbo-Glycin umsetzen.

Eingegangen am 19. Januar 1966 [Z 140]

[1] St. Goldschmidt u. M. Wick, Liebigs Ann. Chem. 575, 217 (1952); W. Siecken, ibid. 562, 105 (1949).

[2] T. B. Johnson u. A. G. Renfrew, J. Amer. chem. Soc. 47, 242 (1925).

[3] R. Paul u. G. W. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4596 (1960).

## Synthese freier Dithiocarbamidsäure SC(SH)(NH<sub>2</sub>)<sup>[1]</sup>

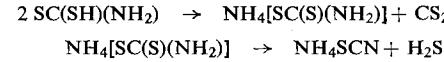
Von Prof. Dr. G. Gattow und Dipl.-Chem. V. Hahnkamm

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Während über die Ester der Dithiocarbamidsäure SC(SH)(NH<sub>2</sub>) (1) und deren N-substituierte Verbindungen sowie über das NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz zahlreiche Publikationen vorliegen, konnte die Existenz von (1) in freier Form durch die Untersuchungen von Mulder<sup>[2]</sup> lediglich wahrscheinlich gemacht werden. Wir haben (1) jetzt in Analogie zur Synthese der Tri-thiokohlensäure SC(SH)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> hergestellt:

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 2 g NH<sub>4</sub>[SC(S)(NH<sub>2</sub>)] in 16,5 ml H<sub>2</sub>O werden unter Röhren 1,4 ml konz. HCl (0 °C) getropft. Die auskristallisierende farblose Säure (1) wird mit Eiswasser gewaschen, zweimal mit Ligroin übergossen und im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet; Ausbeute: etwa 45 %.

Die Verbindung (1) [Fp = 35,7 ± 0,4 °C; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4796 ± 0,001 g/cm<sup>3</sup>] ist in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich; die Löslichkeit nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Chemische, kinetische, IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß die thermische Zersetzung von (1) zwischen 20 und 100 °C in zwei Schritten erfolgt:



IR-Spektrum von (1): 2170(m), 1551(s), 1519(st), 845(m) cm<sup>-1</sup>[4].

Die in wässrigen Lösungen zwischen 5 und 25 °C bestimmten Äquivalentleitfähigkeiten<sup>[5]</sup> lassen sich durch die Temperaturfunktionen

$$\Lambda_0 = 5,87 \cdot T - 1348 \quad \text{für (1)}$$

und

$$\Lambda_0 = 0,918 \cdot T - 222,8 \quad \text{für [SC(S)(NH}_2\text{)]}^-$$

beschreiben [Λ<sub>0</sub> in cm<sup>2</sup>·(g-Äquiv.)<sup>-1</sup>·Ohm<sup>-1</sup>; T in °K]. Die thermodynamische Dissoziationskonstante<sup>[5]</sup> von (1) beträgt K<sub>A</sub> = (1,13 ± 0,03)·10<sup>-3</sup> bei 20 °C.

In wässriger Lösung zerfällt (1) formal nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung; Halbwertszeit des Zerfalls 85,5 ± 1,5 min bei 20 °C, Aktivierungsenergie des Zerfalls  $\Delta H_A = 21,1 \pm 0,5$  kcal/Mol bei 20 °C.

Eingegangen am 21. Januar 1966 [Z 141]

[1] XXV. Mitteilung über Chalkogenocarbonate. — XXIV. Mitteilung: A. Müller, G. Gattow u. H. Seidel, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] E. Mulder, J. prakt. Chem. 103, 178 (1868); Liebigs Ann. Chem. 168, 228 (1873).

[3] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 327, 143 (1963).

[4] st = stark, m = mittel, s = schwach.

[5] Vgl. A. Hantzsch u. W. Bucerius, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 793 (1926).