

Analog entsteht aus (4) und Triphenylphosphin das p-Tolylsulfoncarbamoylimino-triphenylphosphoran (6), Fp = 146–146,5 °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).

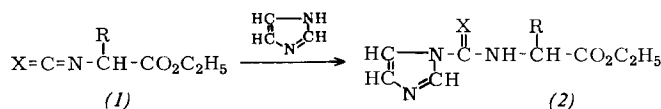
[2] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

Peptidsynthesen mit N-(1-Imidazolylcarbonyl)- und N-(1-Imidazolylthiocarbonyl)-aminosäureestern

Von Dr. J. Gante

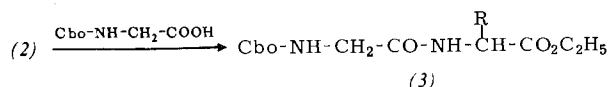
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Beim Vermischen der α -Isocyanatofettsäure-äthylester (1a) bis (1d) [1] mit Imidazol (Molverhältnis 1:1) entstehen die bisher unbekannten N-(1-Imidazolylcarbonyl)-aminosäure-äthylester (2a)–(2d). Analog ergibt Isothiocyanatoessigsäure-äthylester [2] mit Imidazol den N-(1-Imidazolylthiocarbonyl)-glycin-äthylester (2e).



	R	X	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(2a)	—H	O	84	107–108	
(2b)	—CH ₃	O	92	73–74	
DL-Form (2c)	—CH ₂ —C ₆ H ₅	O	89	130–132	
DL-Form (2d)	—CH ₂ —S—CH ₂ —C ₆ H ₅	O	79	59–62	[α] _D ²² = –81,4° (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-Carbobenzoxycbo-aminosäure-imidazoliden [3], 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 CO₂ 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 ₃	63	54–56	
DL-Form (3c)	—CH ₂ —C ₆ H ₅	70	88–89	
DL-Form (3d)	—CH ₂ —S—CH ₂ —C ₆ H ₅	61	76–79	[α] _D ²² = –36,5° (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. Siefken, 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)(NH₂) [1]

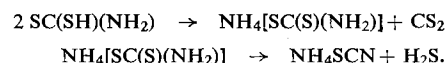
Von Prof. Dr. G. Gattow und Dipl.-Chem. V. Hahnkamm

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Während über die Ester der Dithiocarbamidsäure SC(SH)(NH₂) (1) und deren N-substituierte Verbindungen sowie über das NH₄⁺-Salz zahlreiche Publikationen vorliegen, konnte die Existenz von (1) in freier Form durch die Untersuchungen von Mulder [2] lediglich wahrscheinlich gemacht werden. Wir haben (1) jetzt in Analogie zur Synthese der Tri-thiokohlensäure SC(SH)₂ [3] hergestellt:

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 2 g NH₄[SC(S)(NH₂)] in 16,5 ml H₂O werden unter Rühren 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 P₂O₅ getrocknet; Ausbeute: etwa 45 %.

Die Verbindung (1) [Fp = 35,7 ± 0,4 °C; d₄²⁰ = 1,479₆ ± 0,001 g/cm³] 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^{–1} [4].

Die in wäßrigen Lösungen zwischen 5 und 25 °C bestimmten Äquivalentleitfähigkeiten [5] lassen sich durch die Temperaturfunktionen

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

und

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

beschreiben [Λ_0 in cm²·(g-Äquiv.)^{–1}·Ohm^{–1}; T in °K]. Die thermodynamische Dissoziationskonstante [5] von (1) beträgt K_a = (1,13 ± 0,03)·10^{–3} 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. 321, 143 (1963).

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

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