

Elektronen-Donator-Acceptor-(EDA)-Komplexe bilden können. Die Komplexbildung kann spektroskopisch am Auftreten der „charge-transfer(CT)-Bande“ festgestellt werden.

Unsere Versuche gelten zur Zeit folgenden Fragen: 1. Welche Aminosäuren sind für die EDA-Komplexbildung geeignet? 2. Welche Eigenschaften haben ihre intermolekularen Komplexe? 3. Kann man intramolekulare Komplexe feststellen, und welche Eigenschaften besitzen diese?

Unsere vorläufigen Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Aminosäuren mit Donator-Seitenketten sind: Pentamethylphenylalanin, *p*-Dimethylaminophenylalanin, Tryptophan.

2. Aminosäuren mit Acceptor-Seitenketten sind: *p*-Nitrophenylalanin, 2,4-Dinitrophenylalanin, 2,4,6-Trinitrophenylalanin, N^{α} -4-Nitrophthalyl-lysin, N^{δ} -4-Nitrophthalyl-ornithin, N^{ϵ} -Tetrachlorphthalyl-lysin, N^{δ} -Tetrachlorphthalyl-ornithin.

3. Einige intermolekulare EDA-Komplexe mit 4-Nitrophthalylglycin-äthylester: N^{α} -Carbobenzoxy-pentamethylphenylalanin (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 370$ nm, $\epsilon_{CT} = 500$, $K_{Ass} = 2,3$, Distanz zwischen Ringebenen $3,4 \text{ \AA}$); N^{α} -Acetyl-*p*-dimethylaminophenylalanin-ester (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 460$ nm, $\epsilon_{CT} = 664$, $K_{Ass} = 0,54$); N^{α} -Carbobenzoxy-tryptophan (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 355$ nm, $\epsilon_{CT} = 712$, $K_{Ass} = 1,56$).

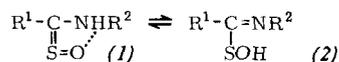
4. Einige intramolekulare EDA-Komplexe vom einfachsten N^{α} -Phthalylaminosäure-Typ: N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-pentamethylphenylalanin-ester, gelbe Kristalle (in HCCl_3 , $\lambda_{CT} = 345$ nm, $\epsilon_{CT} = 310$, mittlere Distanz für den Elektronenübergang $3,85 \text{ \AA}$); N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-*p*-dimethylaminophenylalanin-ester, violette Kristalle (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 430$ nm, $\epsilon_{CT} = 17$), N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-tryptophan-ester, orangefarbene Kristalle (in HCCl_3 , $\lambda_{CT} = 428$ nm, $\epsilon_{CT} = 470$).

[Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Marburg, am 2. Dezember 1966] [VB 54]

Oxidationsreaktionen an der Thioamidgruppe

Von W. Walter^[*]

Durch Oxidation mit H_2O_2 erhält man aus Thioamiden die Thioamid-*S*-oxide (1), die sich von den mit ihnen isomeren Thiohydroxamsäuren eindeutig abgrenzen lassen. Während die Schwingungen der C=S-Gruppe in den Thioamiden so stark mit anderen Schwingungen koppeln, daß sie zur Identifizierung nicht verwendet werden können, liefert die S=O-Schwingung des >C=S=O -Systems eine Schlüsselbande für diese Gruppe. Dem Gleichgewicht zwischen Thioamid und Imidothiol entspricht bei den Oxidationsprodukten das Gleichgewicht zwischen (1) und Iminomethan-sulfensäure (2).



Es wurden Thioamid-*S*-oxide gefunden, bei deren Reaktionen (2) beteiligt ist; in der Thiourethanreihe konnten Verbindungen der Struktur (2) (z.B. $\text{R}^1 = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5(o)$, $\text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(o,o')$) isoliert werden. Für die Stabilität von (1) und (2) spielt die in (1) angedeutete Wasserstoffbrücke eine Rolle.

Thioamide zeigen an der partiellen >C=N -Doppelbindung *cis-trans*-Isomerie. Im Fall des *N*-Benzyl-*N*-methyl-thioformamids wurde das eine Isomere rein isoliert, das andere zu 75 % angereichert; für die Umwandlung wurde eine Aktivierungsenergie von $25,16 \pm 0,66$ kcal/mol bestimmt. Die beiden Konfigurationen wurden NMR-spektroskopisch und röntgenographisch zugeordnet. Bei der Oxidation erhält man keine stabilen Produkte, weil sich die in (1) angedeutete

Wasserstoffbrücke nicht ausbilden kann. Es sind daher nur sehr wenige *S*-Oxide tertiärer Thioamide zu isolieren gewesen (z. B. (1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 statt H).

Am *N*-Isobutylthioformamid, das im Gleichgewicht zu 82 % als *trans*- und zu 18 % als *cis*-Isomeres (bezogen auf H!) vorliegt, findet man nach der Oxidation zu (1) nur ein *cis*-Isomeres, d.h. die intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert so stark, daß die Rotationsschwelle bei Zimmertemperatur nicht mehr überwunden werden kann.

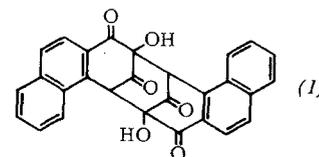
[GDCh-Ortsverband Krefeld, am 24. November 1966] [VB 45]

[*] Prof. Dr. W. Walter
Chemisches Staatsinstitut Hamburg,
Institut für Organische Chemie
2 Hamburg 13, Papendamm 6

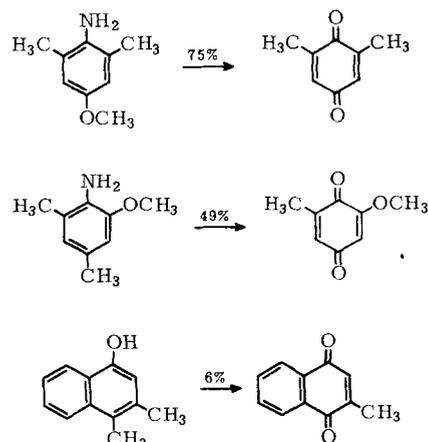
Spezifische Phenol-Oxidationen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von H.-J. Teuber^[*]

2,3-Dihydroxyphenanthren reagiert mit Dikalium-nitrosobissulfat, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, zum 3-Hydroxyphenanthren-1,2-chinon, das in Form des farblosen Dimeren (1) anfällt^[1], dessen UV-Spektrum dem des 1-Oxo-, nicht aber 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens weitgehend entspricht. Ein (dimeres) 2-Hydroxyphenanthren-3,4-chinon entsteht somit nicht.



Bei der Bildung von *p*-Chinonen aus einwertigen Phenolen können paraständige Substituenten eliminiert werden; außer $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$ und $-\text{Cl}$ sogar $-\text{CH}_3$, so daß eine Blockierung von *p*-Stellungen durch Methylgruppen nicht immer zuverlässig ist:



Bei den entmethylierenden Oxidationen ist die Bildung von *N*-Methylimidobissulfat, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, nachgewiesen worden.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 10. Januar 1967] [VB 59]

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7/9

[1] Vgl. H.-J. Teuber u. G. Steinmetz, Chem. Ber. 98, 666 (1965); H.-J. Teuber, P. Heinrich u. M. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 696, 64 (1966).