

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-Komplexbindung 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 $^{\alpha}$ -4-Nitrophthalyl-lysin, N $^{\delta}$ -4-Nitrophthalyl-ornithin, N $^{\epsilon}$ -Tetrachlorphthalyl-lysin, N $^{\delta}$ -Tetrachlorphthalyl-ornithin.

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

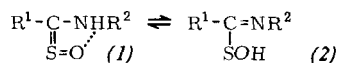
4. Einige intramolekulare EDA-Komplexe vom einfachsten N $^{\alpha}$ -Phthalylaminosäure-Typ: N $^{\alpha}$ -(4-Nitrophthalyl)-pentamethylphenylalanin-ester, gelbe Kristalle (in HCCl₃, $\lambda_{CT} = 345$ nm, $\epsilon_{CT} = 310$, mittlere Distanz für den Elektronenübergang 3,85 Å); N $^{\alpha}$ -(4-Nitrophthalyl)-*p*-dimethylaminophenylalanin-ester, violette Kristalle (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 430$ nm, $\epsilon_{CT} = 17$); N $^{\alpha}$ -(4-Nitrophthalyl)-tryptophan-ester, orangefarbene Kristalle (in HCCl₃, $\lambda_{CT} = 428$ 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 H₂O₂ 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. R¹ = -O-C₆H₄-C₆H₅(*o*), R² = -C₆H₃(CH₃)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*-methylthioformamids wurde das eine Isomere rein isoliert, das andere zu 75 % angereichert; für die Umwandlung wurde eine Aktivierungsenergie von 25,16 ± 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), R¹ = R² = C₆H₅, CH₃ 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.

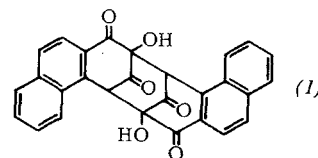
[GDCh-Ortsverband Krefeld, am 24. November 1966] [VB 45]

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

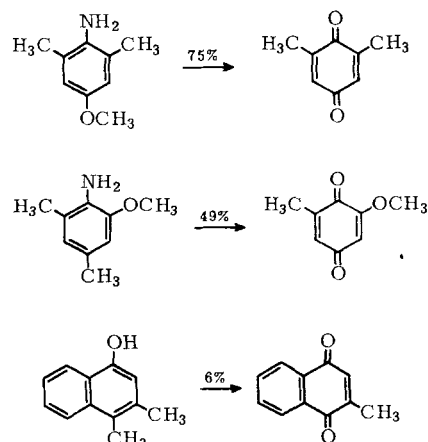
Spezifische Phenol-Oxidationen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von H.-J. Teuber^[*]

2,3-Dihydroxyphenanthren reagiert mit Dikalium-nitrosobissulfat, ON(SO₃K)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 -COOH, -OCH₃ und -Cl sogar -CH₃, so daß eine Blockierung von *p*-Stellungen durch Methylgruppen nicht immer zuverlässig ist:



Bei den entmethylierenden Oxidationen ist die Bildung von *N*-Methylimidobissulfat, H₃C-N(SO₃K)₂, nachgewiesen worden.

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

[*] Prof. 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).