

durch die im Molekül vorhandenen Protonen und den Stickstoff aufgespalten sind. Tatsächlich lassen sich bei 390-facher Verstärkung, sowohl auf der low-field- als auch auf der high-field-Seite des Hauptspektrums, weitere HFS-Komponenten finden, die wir dem ^{73}Ge zuordnen (Abb. 2).

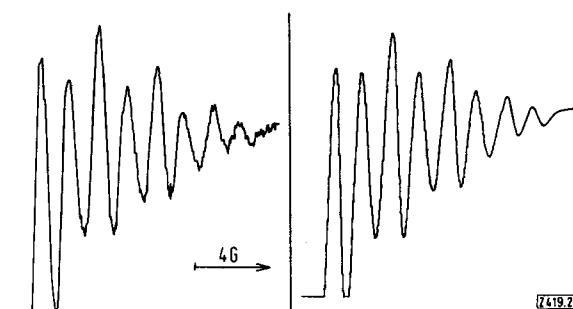


Abb. 2. Links: High-field-Seite des ^{73}Ge -Isotopenspektrums von (4a) in Benzol bei Raumtemperatur. – Rechts: Simulierte high-field-Isotopenspektrum.

Da die magnetische Kopplung mit dem ^{73}Ge relativ klein ist, sind nur die beiden jeweils vom Zentrum am weitesten entfernten Linien einfach und entsprechen den Termen $m_{73\text{Ge}} = +9/2$ und $-9/2$. Das restliche Isotopenspektrum ist entartet. Damit befindet sich die gefundene HFS in sehr guter Übereinstimmung, wie die Simulation^[10] (Abb. 2) des Spektrums bestätigt.

Im Einklang mit den übrigen Befunden weisen auch die ESR-Spektren die neuen Organogermaniumderivate als 11,11-disubstituierte 1,3,7,9-Tetra-tert.-butyl-dibenzo[d,g]-[1,3,6,2]dioxazagermanocin-5-yde aus. Die Kopplungsparameter haben wir vorerst in Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen^[7] zugeordnet (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Daten der Radikale (4) (Gauß), gemessen in Benzol bei Raumtemperatur; ΔH = Linienbreite.

	$^4\text{H}_{4,6}$	$^4\text{H}_{2,8}$	^4N	^{73}Ge	g	ΔH
(4a)	1.36	3.02	6.13	3.02	2.002906	0.65
(4b)	1.41	3.01	6.27	3.44	2.002978	0.72

Der Substituent R hat erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluß auf die Kopplungskonstanten. Die großen Linienbreiten (ca. 700 mG) dürften auf die nicht aufgelöste Protonen-HFS der tert.-Butylgruppen zurückzuführen sein. Innermolekulare Bewegungen scheiden als Ursache der Linienverbreiterung aus, da die Spektren zwischen -70 und $+120^\circ\text{C}$ praktisch unverändert bleiben.

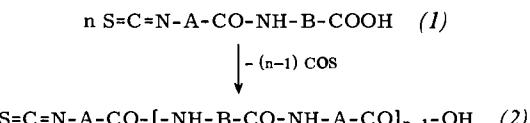
Eingegangen am 6. April 1971 [Z 419]

- [1] P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3168 (1939).
- [2] A. L. Allred u. L. W. Bush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3352 (1968).
- [3] A. Hudson u. H. A. Hussain, J. Chem. Soc. B 1969, 793.
- [4] P. J. Krusic u. Jay K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6161 (1969).
- [5] J. H. Mackey u. D. E. Wood, Mol. Phys. 18, 783 (1970).
- [6] Für die Germaniumbestimmungen danken wir Herrn Dr. T. Niedermeier, BASF, Ludwigshafen.
- [7] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Chem. Ber. 103, 1279 (1970).
- [8] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Angew. Chem. 82, 481 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 456 (1970).
- [9] H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker u. H. Bürk, Chem. Ber. 101, 262 (1968); K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3619.
- [10] Die Spektren-Simulation wurde am CDC 3300 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Synthese von Isothiocyanatoacyl-aminoäuren

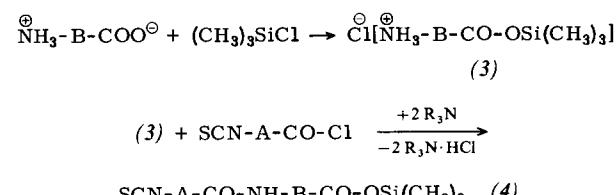
Von Hans R. Kricheldorf*

Isothiocyanatoacyl-aminoäuren (1) sind kristalline, bei Raumtemperatur beständige Verbindungen, die sich analog den Isothiocyanatocarbonsäuren^[1] bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart von Katalysatoren unter Abspaltung von COS zu Polypeptiden oder Polyamiden (2) kondensieren lassen.

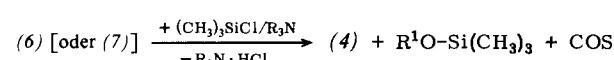
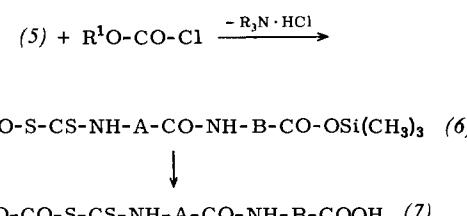
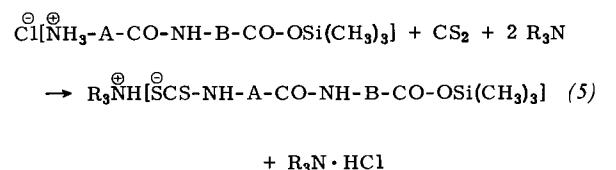


Die Synthese der Monomeren (1) gelingt je nach Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe auf zwei Wegen:

1. Eine Aminoäure wird in einem Lösungsmittelgemisch mit der stöchiometrischen Menge Chlortrimethylsilan in das Trimethylsilylester-hydrochlorid (3)^[2] übergeführt und anschließend mit einem Isothiocyanatocarbonsäurechlorid^[3] acyliert. Die entstehenden Isothiocyanatoacyl-aminoäuretrimethylsilylester (4) lassen sich mit Wasser (oder Alkohol) schnell und schonend zu den Monomeren (1) hydrolyseren.



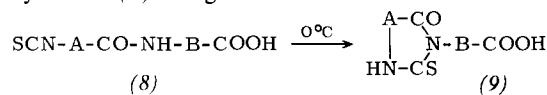
2. Ein Dipeptid wird analog in das Trimethylsilylester-hydrochlorid übergeführt und dieses mit Schwefelkohlenstoff und Triäthylamin zum Dithiocarbaminat (5) umgesetzt. Die Acylierung mit einem Chlorameisensäureester unterhalb 0°C liefert den *N*-Alkoxy carbonylthiocarbonyl-dipeptidtrimethylsilylester (6), der sich zur kristallinen, daher leicht zu reinigenden und ebenfalls polykondensierbaren Säure (7) hydrolysiert lässt. Die Silylierung von (6) oder (7) ergibt die Silylester (4).



[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Beide Methoden, die sich im Eintopsverfahren durchführen lassen, eignen sich auch zur Herstellung von Isothiocyanatoacyl-oligopeptiden.

Bei der Umsetzung von Glycylglycin nach Methode 2 zeigte sich, daß zwar die Säuren (7)^[4], nicht jedoch die α -Isothiocyanatoacyl-aminoäuren (8) bei Raumtemperatur beständig sind, da schon bei 0°C Ringschluß zum Thiohydantoin (9) erfolgt.



Arbeitsvorschriften:

1. 0.3 mol einer Aminoäure werden in einem Gemisch aus 400 ml wasserfreiem Chloroform und 100 ml Acetonitril mit 40 ml (0.3 mol) Trimethylchlorsilan ca. 2 Std. zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung oder Suspension des Trimethylsilylester-hydrochlorids entsteht. Bei -20°C werden 0.3 mol eines Isothiocyanatocarbonäurechlorids und anschließend 61 g (0.6 mol) Triäthylamin zugetropft. Nach 60 min wird das Gemisch mit 300 ml verdünnter Citronensäurelösung ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und eingeengt, wobei das Produkt meist kristallin anfällt.

2. Die wie unter 1. hergestellte Lösung oder Suspension eines Dipeptidtrimethylsilylester-hydrochlorids wird bei Raumtemperatur mit 24 g (0.3 mol) Schwefelkohlenstoff und 61 g (0.6 mol) Triäthylamin vier Std. gerührt. Danach werden 0.3 mol eines Chlorameisensäurealkylesters zugefügt, wobei die Innentemperatur nicht über 0°C steigen darf. Nach 30 min werden eine Lösung von 40 ml Trimethylchlorsilan in 250 ml wasserfreiem Chloroform sowie 42 ml (0.3 mol) Triäthylamin zugetropft, das Gemisch noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und wie unter 1. aufgearbeitet.

Das IR-Spektrum der Titelverbindungen zeigt drei charakteristische Banden bei 4.7 bis 4.8 μ (2100 cm^{-1} ; Isothiocyanatgruppe), 5.8 bis 5.9 μ (1700 cm^{-1} , Carboxylgruppe) und 6.1 μ (1640 cm^{-1} , Amidcarbonyl). — *N*-(3-Isothiocyanatopropionyl)- β -alanin, $F_p=75$ bis 77°C; *N*-(3-Isothiocyanatopropionyl)-3-aminobenzoesäure, $F_p=158$ bis 160°C; *N*-(6-Isothiocyanatohexanoyl)-D,L-alanin, $n_D^{20}=1.5288$, $F_p=43$ bis 46°C. Die Ergebnisse der C-, H- und N-Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Eingegangen am 16. April 1971 [Z 422]

[1] H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 526 (1970).

[2] H. R. Kricheldorf, Synthesis 1970, 592.

[3] H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem. 748 (1971), im Druck.

[4] T. Higashimura, K. Suzuki u. S. Okamura, Makromol. Chem. 90, 243 (1966).

3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin, ein isolierbares carbocyclisches Siebenring-Alkin^{[1][**]}

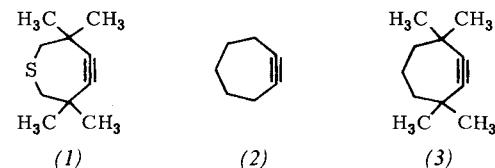
Von Adolf Krebs und Horst Kimling^[*]

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1) ist eine thermisch stabile Verbindung, die selbst bei 140°C keine Nei-

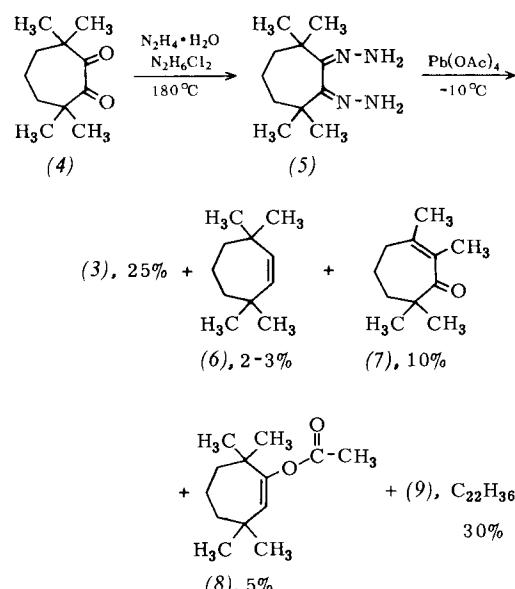
[*] Dr. A. Krebs und Dipl.-Chem. H. Kimling
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

gung zur Di- oder Oligomerisierung zeigt^[2]. Dagegen konnte Cycloheptin (2) nicht isoliert werden; (2) hatte in 0.016 M CH_2Cl_2 -Lösung eine Halbwertszeit von weniger als einer Minute bei -25°C, von etwa einer Stunde bei -76°C^[3]. Wir stellten uns daher die Frage, ob die Einführung von je zwei geminalen CH_3 -Gruppen in die α -Positionen zur Dreifachbindung die Oligomerisierungstendenz des Cycloheptins so weitgehend unterdrückt, daß das 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (3) isolierbar wird.



Wir haben (3) analog zu (1) aus 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptan-1,2-dion (4)^[4] über das Bishydrazon (5), Ausbeute 63%, $F_p=159$ –160°C, und dessen Oxidation mit Bleitetraacetat gewonnen.



Neben (3), $K_p=25^\circ\text{C}/0.01$ Torr, entstehen bei dieser Reaktion die Verbindungen (6) bis (9); letztere ist ein Dimeres von (3) mit noch ungeklärter Struktur.

Der Strukturbeweis für (3) beruht auf den spektroskopischen Daten [MS: 150 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 60 MHz, CCl_4 , gegen TMS: 1.54 (s, 6 H), 1.13 ppm (s, 12 H); IR: CCl_4 : 2190, 2170 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$); Raman: ohne Lösungsmittel: 2210, 2179, 2158 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)] und auf der Oxidation mit O_2 zu (4).

Die Verbindung (3) reagiert schnell bei 25°C mit Phenylazid (10), 1,3-Diphenylbenzo[*c*]furan (11) und *p*-Nitrophenylisocyanid (12) zu den entsprechenden 1:1-Addukten (13), $F_p=187$ –188°C, (14), $F_p=165$ –166°C und (15), $F_p=143$ °C; mit CS_2 bildet sich unter analogen Bedingungen das 2:2-Addukt (16), $F_p=330$ °C (Zers.). Die Strukturen dieser Addukte sind durch spektroskopische Daten gesichert.

Im Gegensatz zu (1) ist (3) bei 25°C unbeständig; in 0.2 M CCl_4 -Lösung beträgt die Halbwertszeit etwa 1 Tag, in reiner Form dimerisiert (3) innerhalb einer Stunde zu (9), $K_p=125^\circ\text{C}/0.2$ Torr [MS: 300 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 60 MHz, CCl_4 , gegen TMS: 5.60 (s, 1 H, =CH—), 4.67 (verbreitertes Signal, 2 H, =CH₂), 2.2–1.0 (komplexes