

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Isolierung kristalliner Bis(thioacyl)sulfide

Von Shinzi Kato, Tomonori Katada und Masateru Mizuta<sup>[\*]</sup>

Anhydride von Carbonsäuren sind seit langem bekannt, ihre Schwefel-Analoga (3) infolge ihrer Unbeständigkeit dagegen nicht<sup>[1]</sup>.

Wir berichten hier über die Isolierung der ersten Bis(thioaroyl)sulfide (3). Man erhält die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, wenn man die entsprechenden aromatischen Dithiocarbonsäuren (1) bei 0°C mit Dicyclohexylcarbodiimid (2) umsetzt. Die kristallinen Produkte (3a) und (3b) sind bei Raumtemperatur und Lichtausschluß im festen Zustand

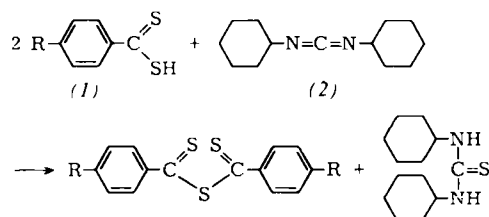


Tabelle 1. Synthetisierte Bis(thioaroyl)sulfide (3).

R		Ausbeute [%]	Fp [°C]	UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon_{\text{max}}$ )		IR (KBr) $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{S}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
(3a)	CH <sub>3</sub>	80	74–75	334 nm (25000)	568 nm (150)	1232, 1242
(3b)	CH <sub>3</sub> O	85	65–66	355 nm (35900)	559 nm (365)	1245, 1270
(3c)	H	75	Öl	307 nm (14600)	548 nm (145)	1245 [a]
(3d)	Cl	78	Öl	323 nm (16800)	548 nm (155)	1245 [a]

[a] Ohne KBr.

stabil, während sich die öligen Verbindungen (3c) und (3d) unter gleichen Bedingungen innerhalb einer Stunde vollständig zersetzen.

[\*] Prof. Dr. S. Kato [\*], T. Katada, Prof. Dr. M. Mizuta  
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University  
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

Die für (3a) bis (3d) vorgeschlagenen Strukturen sind mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und den UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten im Einklang. Die UV-Absorption bei 310 bis 350 nm ist dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, die bei 550 bis 570 nm den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Thiocarbonyl-Gruppen zuzuschreiben.

#### Arbeitsvorschrift:

Frisch bereitete 4-Methyldithiobenzoesäure (1a) (3.36 g, 0.02 mol) und *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (2) (2.06 g, 0.01 mol) werden in 80 ml *n*-Hexan 1 h bei 0°C gerührt. Man entfernt den Niederschlag (*N,N'*-Dicyclohexylthioharnstoff) durch Filtration, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Petrolether ( $K_p < 40^\circ\text{C}$ ) um. Man erhält 2.46 g (80 %) Bis(4-methylthiobenzoyl)sulfid (3a) in Form dunkelgrüner Nadeln. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.05 (ca. d, 4H), 7.82 (ca. d, 4H).

Eingegangen am 27. August 1976 [Z 547]

#### CAS-Registry-Nummern:

(1a): 2168-80-1 ; (1b): 2168-77-6 ; (1c): 121-68-6 ; (1d): 2168-82-3 ;  
(2): 538-75-0 ; (3a): 60410-77-7 ; (3b): 60410-78-8 ; (3c): 22778-02-5 ;  
(3d): 60410-79-9.

[1] Thioanhydride der Dithiocarbaminsäure  $[(\text{R}_2\text{NCS})_2\text{S}]$  und der Xanthogensäure  $[(\text{ROCS})_2\text{S}]$  sind bekannt: D. H. Powers, US-Patent 1788632 (Jan. 1930); Chem. Abstr. 25, 4890 (1931); A. Gutmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 2365 (1923); S. N. Danilov u. N. M. Grad, Zh. Obshch. Khim. 17, 2193 (1947); Chem. Abstr. 43, 1181 (1949); S. V. Zhuravlev u. M. I. Galchenko, Zh. Prikl. Khim. 20, 1038 (1947); Chem. Abstr. 43, 143 (1949); J. Wortmann u. G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 79 (1970); M. Muraoka, T. Yamamoto u. T. Takeshima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 2462 (1975).

### NMR-spektroskopischer Nachweis von all-cis- und all-trans-Peptidbindungen in ungeschützten Oligo-L-prolinen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Rothe und Hans Rott<sup>[\*]</sup>

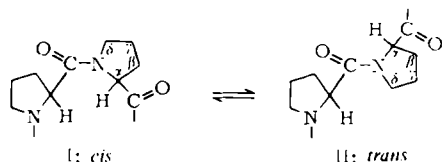
Professor Leopold Horner zum 65. Geburtstag gewidmet

Poly-L-prolin bildet zwei Helixstrukturen, die sich durch die *trans*- und *cis*-Konfigurationen ihrer Peptidbindungen unterscheiden (Polyprolin II und I). Bei der *cis-trans*-Isomerisierung ändern die  $\text{C}_\alpha$ -Protonen der Pyrrolidin-Ringe ihre Lage

[\*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. H. Rott  
Lehrstuhl Organische Chemie II der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] 4. Mitteilung über Konformationen linearer Prolinoligomere. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. – 3. Mitteilung: M. Rothe, R. Theyssohn, K.-D. Steffen, H.-J. Schneider, M. Zamani, M. Kostrzewa u. W. Schindler, Angew. Chem. 82, 557 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 535 (1970).

relativ zu den Peptidcarbonylgruppen. Die Isomere können daher anhand der chemischen Verschiebungen ihrer  $C_\alpha$ -H-Resonanzen unterschieden werden:  $\tau_I = 5.48$  ppm,  $\tau_{II} = 5.19$  ppm in  $CD_3COOD$ .



Um zu untersuchen, ob die Helixbildung bereits bei kurzen Prolinketten eintritt und welchen Einfluß die Kettenlänge auf die Stabilisierung der helikalen Strukturen hat, synthetisierten wir molekulareinheitliche, unsubstituierte Oligomere des L-Prolins<sup>[1]</sup>,

$H-(Pro)_n-OH$  mit  $n = 2$  bis 40.

Wir fanden, daß die Tendenz zur Bildung von all-*trans*- und all-*cis*-Peptiden von der Kettenlänge der Oligomere und vom Lösungsmittel abhängt. Starke Wechselwirkungen des Lösungsmittels (Wasser, Carbonsäuren) mit den Peptidcarbonylgruppen, z. B. in Form von Wasserstoffbrücken<sup>[2]</sup>, stabilisieren die *trans*-Helix, schwache Wechselwirkungen (unsubstituierte aliphatische Alkohole) begünstigen die *cis*-Helix. Die unterschiedlich starke Bindung der Lösungsmittel an die Peptidcarbonylgruppen konnte anhand kleiner Differenzen in den  $\tau$ -Werten der  $C_\alpha$ -H-Resonanzen nachgewiesen werden ( $CF_3COOD$ : 5.10 ppm;  $CD_3COOD$ : 5.19 ppm;  $D_2O$ : 5.24 ppm;  $CF_3CD_2OD$ : 5.26 ppm;  $CD_3OD$ : 5.31 ppm). In  $CD_3COOD$  und  $CF_3COOD$  haben alle Oligopeptide *trans*-Konfiguration. In den übrigen Lösungsmitteln fanden wir eine deutliche Abhängigkeit der Konfiguration von der Kettenlänge, wobei Di- und Triprolin ein von den höheren Oligoprolinen abweichendes Verhalten zeigen: In  $D_2O$  liegen Di- und Triprolin im *cis-trans*-Gleichgewicht vor; ab  $n = 4$  werden nur noch *trans*-Peptidbindungen gebildet. In  $CD_3OD$  ist Diprolin vollständig, Triprolin weitgehend *cis*-konfiguriert. Der Anteil an *cis*-Peptidbindungen ( $\tau = 5.50$  ppm) durchläuft bei  $n = 4$  ein Minimum und wächst mit steigender Kettenlänge stark an; die all-*cis*-Konfiguration wird bei  $n > 10$  erreicht. Das gegenläufige Verhalten beobachteten wir in  $CF_3CD_2OD$ : Diprolin liegt hier ebenfalls vollständig *cis*-konfiguriert vor; bei den Oligomeren mit  $n = 3$  bis 10 treten *cis*- und *trans*-Peptidbindungen auf, doch nimmt hier der *trans*-Anteil mit steigender Kettenlänge zu. Ab  $n = 12$  fanden wir ausschließlich *trans*-Peptidbindungen. Bei C- und N-geschützten Oligoprolinen werden dagegen – abgesehen von den ungeordneten ersten vier Gliedern – nur all-*trans*-Peptidbindungen gefunden<sup>[4]</sup>.

Die Fähigkeit von Di- und Triprolin, *cis*-Peptidbindungen zu bilden, entspricht der großen Bildungstendenz des Cyclotriprolyls und vor allem des Cyclodiprolyls<sup>[3]</sup>.

Während in den  $^1H$ -NMR-Spektren des Polyprolins und der Oligomere mit  $n > 15$  im Bereich der  $C_\alpha$ -Protonen nur das Signal des *cis*- oder *trans*-Isomers auftritt, enthalten die Spektren der niedrigeren Oligomere zusätzliche Resonanzen, die von den N- und C-terminalen Prolinresten verursacht werden. Die  $\tau$ -Werte des C-terminalen Prolinrestes hängen von der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes der Carboxylgruppe und damit vom Lösungsmittel ab ( $CF_3COOD$ : 5.1 ppm;  $CD_3COOD$ : 5.4 ppm;  $D_2O$ ,  $CF_3CD_2OD$ ,  $CD_3OD$ : 5.7 ppm).

Eingegangen am 23. September 1976 [Z 563]

CAS-Registry-Nummern:

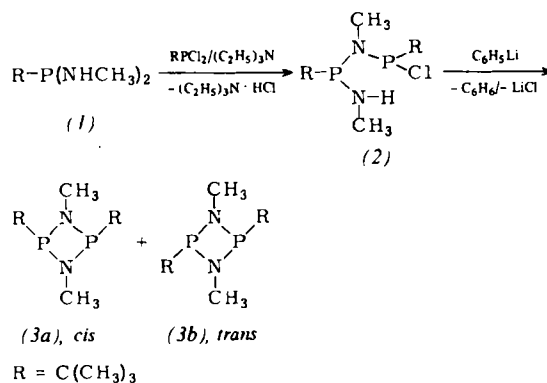
Prolin-Polymer: 25191-13-3 / Prolin-Einheit im Polymer: 25213-33-6.

- [1] M. Rothe u. R. Theysohn, Tetrahedron Lett. 1970, 4063; M. Rothe u. J. Mazúnek, ibid. 1972, 3795.
- [2] V. Ganser, J. Engel, D. Winklmair u. G. Krause, Biopolymers 9, 329 (1970).
- [3] M. Rothe, W. Schindler, R. Pudill, M. Kostrzewa, R. Theysohn u. R. Steinberger: Proceedings of the 11th European Peptide Symposium. North Holland, Amsterdam 1971, S. 388.
- [4] C. M. Deber, F. A. Bovey, J. P. Carver u. E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 92, 6191 (1970); H. Okabayashi u. T. Isemura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 359 (1970).

## Synthese und Isolierung von *cis*- und *trans*-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin

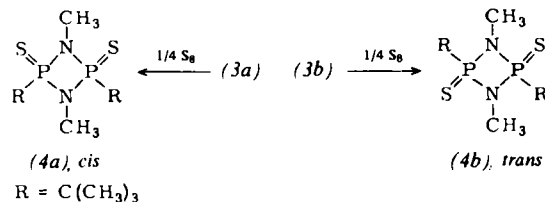
Von Otto J. Scherer und Günther Schnabl<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu den durch Kristallstrukturanalysen<sup>[1]</sup> charakterisierten *cis*- und *trans*-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-2,4-dithionen und den in Lösung teilweise als *cis-trans*-Isomengemische nachweisbaren 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-4-onen oder -4-thionen<sup>[2]</sup> liegen alle bislang synthetisierten und NMR-spektroskopisch untersuchten 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine in nur einer Isomerenform vor<sup>[3]</sup>. Mit der Isolierung von (2)<sup>[4]</sup> konnte jetzt erstmals die Existenz der bei einigen 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-Synthesen postulierten Zwischenstufen<sup>[3b, 5]</sup> nachgewiesen und ein Darstellungsverfahren für *cis*- und *trans*-1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine [(3a) bzw. (3b)] gefunden werden.



(3b), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> bewiesen wurde, weist eine ungewöhnliche Tieffeldverschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum auf (Tabelle 1).

Die Verbindungen (3a) und (3b) werden von elementarem Schwefel in Pentan bei Eiskühlung in einer stereospezifischen



Reaktion zu den 1,3,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin-2,4-dithionen (4a) bzw. (4b) oxidiert, die sich wiederum deutlich in ihren Schmelzpunkten unterscheiden.

Mehrständiges Erwärmen von (3a) oder (3b) auf ca. 140°C führt zu keiner NMR-spektroskopisch nachweisbaren Umwandlung in das andere Isomer.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. G. Schnabl  
Fachbereich Chemie der Universität  
Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern