

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^[*]

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

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

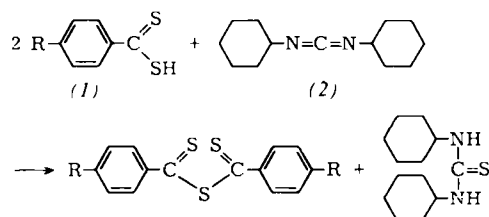


Tabelle 1. Synthetisierte Bis(thioaroyl)sulfide (3).

R		Ausbeute [%]	Fp [°C]	UV (Cyclohexan) λ_{max} (ϵ_{max})		IR (KBr) $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{S}$ [cm^{-1}]
(3a)	CH ₃	80	74–75	334 nm (25000)	568 nm (150)	1232, 1242
(3b)	CH ₃ 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 ¹H-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 (CCl_4): δ [ppm] = 2.32 (s, 6H, 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^[**]

Von Manfred Rothe und Hans Rott^[*]

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 C_α -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. Theysohn, 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).