

(62% d. Th.), Zers.-P. 229°. Die Substanz enthält zunächst 1 Mol. Äther, der oberhalb von 80° abgegeben wird.

$C_{13}H_{13}O_{10}N_3$ (371.3) Ber. C 42.06 H 3.53 N 11.32

Gef. C 42.12 H 3.61 N 11.36 Mol.-Gew. 390 (in Campher)

Bromierung: Eine wäßrige Lösung der Substanz wird mit einem geringen Überschuß an Bromwasser versetzt. Nach etwa 2 Min. saugt man ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet erst im Vakuumexsikkator, dann bei 100° über P_2O_5 . Ausb. fast quantitativ. Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die sich, ohne vorher zu schmelzen, ab etwa 170° unter Bräunung zersetzen.

$C_{12}H_9O_{10}N_3Br_2$ (515.1) Ber. C 27.98 H 1.76 N 8.16 Br 31.03

Gef. C 27.51 H 2.07 N 8.35 Br 30.85

Reduktion zum Triamin V: 2.8 g Substanz werden in eine Lösung von 28 g Zinn(II)-chlorid in 56 ccm konz. Salzsäure eingetragen und durch Schütteln gelöst. Dann läßt man 1½ Stdn. auf einem siedenden Wasserbad stehen und verdampft anschließend bei Wasserstrahlvakuum und etwa 75° Wasserbadtemperatur den größten Teil der Flüssigkeit. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Dann dampft man bis zur Ausscheidung reichlicher Kristallmengen ein und kristallisiert aus starker Salzsäure um, wobei das *Trihydrochlorid* erhalten wird. Ausb. 1.9 g (64% d. Th.). Die farblosen Kristalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen, oberhalb von 260° unter Bräunung. Die Analyse deutet darauf hin, daß auch die nicht konjugierte Carbonylgruppe reduziert worden ist.

$C_{12}H_{10}O_4N_3 \cdot 3 HCl$ (378.7) Ber. C 38.05 H 5.86 N 11.09 Cl 28.09

Gef. C 37.67 H 5.61 N 11.16 Cl 27.95

ALFRED ROEDIG und RUDOLF KLOSS

ZUR KONSTITUTION DES DIMEREN TRICHLORÄTHYLENS UND SEINER DEHYDROCHLORIERUNGSPRODUKTE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

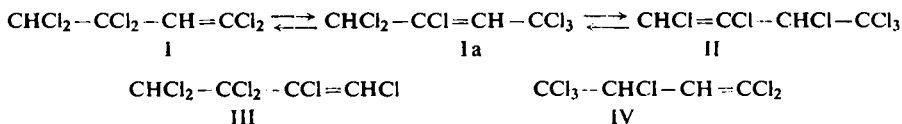
(Eingegangen am 2. Oktober 1957)

Die Dimerisation von Trichloräthylen in Gegenwart von Radikalbildnern und nach dem technischen Druckverfahren führt entgegen den in der Literatur verbreiteten Ansichten zu ein und demselben Hexachlorbuten. Für dieses wird die 1.3-Stellung der H-Atome durch Reduktion zu Vinylacetylen bewiesen. — Die Reaktionen des Hexachlorbutens weisen auf ein Gleichgewicht von drei Allyl-isomeren hin.

Bekanntlich nimmt die Polymerisationsfähigkeit von Olefinen mit zunehmendem Ersatz von Wasserstoff durch Chlor rasch ab. Während Vinylchlorid und 1.1-Dichloräthylen technisch in großem Umfang zu Polymerisationen herangezogen werden, liefert Trichloräthylen unter verschiedenen Bedingungen nur ein Dimeres neben geringen Mengen höhermolekularer Produkte.

Die Konstitution des durch Dimerisation von Trichlor-äthylen entstehenden Hexachlor-butens ist in neuerer Zeit Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen¹⁻⁴⁾ gewesen, die teilweise einer Ergänzung und Richtigstellung bedürfen. Eine solche ist mit Hilfe unseres vor einigen Jahren entwickelten Reduktionsverfahrens⁵⁾ möglich, welches die bei Polychlorverbindungen häufig auftauchende Frage nach dem Bindungsort einzelner H-Atome im vorliegenden Fall eindeutig zu beantworten erlaubt⁶⁾.

Grundsätzlich sind, unter Ausschluß von weniger wahrscheinlichen und bereits widerlegten Formulierungen¹⁾, für das Primärprodukt der Dimerisation noch die Formeln I–IV in Betracht zu ziehen, von denen I und II ein allylisomeres, durch Ia verbundenes Paar darstellen.



Bei der durch ein Radikalstartmittel (Dibenzoylperoxyd, Azoisobuttersäuredinitril) eingeleiteten Dimerisation wird praktisch nur Hexachlor-buten gebildet^{2, 7, 8)}. Dagegen ist die in der Technik häufiger angewendete Druckpolymerisation meist von einer Dehydrochlorierung begleitet, die durch die gleichzeitige Anwesenheit von FeCl_3 vervollständigt und durch Pyridinzusatz unterbunden werden kann⁹⁾. Führt man die Reaktion endlich nach den Angaben von F. KAUFLE¹⁰⁾ in Gegenwart von AlCl_3 durch, so sind nur die Dehydrochlorierungsprodukte faßbar, denen, gleichgültig aus welchem Hexachlor-buten sie hervorgegangen sein mögen, nur die Konstitution des Pentachlor-butadiens (V oder VI) zukommen kann.



Wir haben die Hexachlor-butene und Pentachlor-butadiene verschiedener Herkunft mit Zinkstaub in Alkohol reduziert und die entwickelten Gase in Ilosvayscher Lösung aufgefangen. Die quantitative Bestimmung des Cu : C-Verhältnisses in dem so erhaltenen Acetylenkupfersalz gestattet einen Rückschluß auf die Konstitution der Ausgangsverbindung bzw. auf die Zusammensetzung eines Gemisches von in der Stellung der H-Atome differierenden Isomeren.

¹⁾ A. L. HENNE und R. P. RUH, J. Amer. chem. Soc. **69**, 279 [1947].

²⁾ O. SIMAMURA und N. INAMOTO, Bull. chem. Soc. Japan **27**, 152 [1954].

³⁾ R. N. HASZELDINE und J. E. OSBORNE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3885.

⁴⁾ Siehe auch E. A. RODD: Chemistry of Carbon Compounds Bd. 1A, S. 283, Elsevier Publishing Company 1951.

⁵⁾ A. ROEDIG und A. KLING, Liebigs Ann. Chem. **580**, 19 [1953].

⁶⁾ Siehe A. ROEDIG und R. KLOSS, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁷⁾ CH. E. FRANK und A. U. BLACKHAM, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3283 [1950].

⁸⁾ Ital. Pat. 364643, RÖHM & HAAS A. G., Darmstadt, C. 1940 I, 628; Dtsch. Reichs-Pat. 718057, CONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE G.M.B.H., München, C. 1942 II, 99.

⁹⁾ Patente des CONSORTIUMS F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE G.M.B.H., München: Franz. Pat. 814423, Ital. Pat. 347564, Dtsch. Reichs-Pat. 721380, C. 1937 II, 3953; Schweiz. Pat. 215655, C. 1942 I, 2064; Ital. Pat. 377536, C. 1942 I, 2195; Ital. Pat. 392469, Schweiz. Pat. 224117, C. 1943 II, 868; Holl. Pat. 54574, C. 1944 II, 582; Franz. Pat. 51288, C. 1942 II, 1180; Ital. Pat. 383629, C. 1942 II, 218; Ital. Pat. 378182, C. 1942 I, 2327.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **433**, 48 [1923].

Dabei war ein Unterschied zwischen dem mit Benzoylperoxyd-Zusatz bereiteten und dem durch reine Druckerhitzung hergestellten Hexachlor-buten nicht festzustellen. Beide Präparate lieferten Vinyl-acetylen, womit III und IV, deren Reduktion Butadien bzw. Diacetylen ergeben müßte, sicher ausscheiden.

Das Ergebnis steht, was das mit Radikalstartmitteln erzeugte Produkt anbetrifft, im Einklang mit den bekannten, für Formel I sprechenden Abbaueversuchen²⁾, ohne jedoch Formel II auszuschließen. Indessen ist die These eines prinzipiell andersartigen, zu IV führenden Verlaufs der reinen Druckreaktion^{3, 4)} in der bisherigen Form unhaltbar geworden.

Die Dehydrochlorierung von Hexachlor-buten mit Alkalien oder FeCl_3 ergibt fast reines V, wie dessen Reduktion zu Vinyl-acetylen beweist. VI wird dabei kaum gebildet. Demgegenüber entstehen unter den KAUFLERSchen Bedingungen, die einen ionischen Ablauf der Dimerisierung begünstigen, VI und V etwa im Verhältnis 5:1¹¹⁾.

Dennoch wird man hieraus, wegen der Möglichkeit der Allylumlagerung, weder in dem einen noch in dem anderen Fall mit Sicherheit auf die Konstitution des primär gebildeten Hexachlor-butens schließen dürfen. Dieser Umstand ist von den früheren Bearbeitern nicht immer genügend beachtet worden.

Unterwirft man das Hexachlor-buten der Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wandelt es sich leicht in eine Carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_3$ um, bei der es sich nur um die aus dem Allylisomeren Ia hervorgegangene β, γ, γ -Trichlor-croton-säure¹²⁾ handeln kann.

Indem nunmehr ein Nachweis für die Existenz von Derivaten aller drei möglichen Allylisomeren I, Ia und II erbracht ist, erfährt die Annahme eines Allylgleichgewichtes^{1, 3)} eine starke Stütze.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des FONDS DER CHEMIE gefördert. Der Firma WACKER-CHEMIE G. m. b. H., Burghausen, sind wir für die Überlassung von technischem Hexachlor-buten und Pentachlor-butadien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hexachlor-buten ($I \rightleftharpoons Ia \rightleftharpoons II$)

a) durch Dimerisation von Trichlor-äthylen in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd⁷⁾. Ausb. 60 % d. Th.; farbloses campherartig riechendes Öl vom Sdp.₁₁ 105.5–106°; $n_D^{20} = 1.5462$; $d_{20} = 1.6627$.

b) durch Druckdimerisation von Trichlor-äthylen⁹⁾. Das Produkt der WACKER-CHEMIE G. m. b. H., Burghausen, besaß nach mehrmaliger Fraktionierung die folgenden physikalischen Daten und Verbrennungswerte: $n_D^{20} = 1.5456$, $d_{20} = 1.6637$.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$ (262.8) Ber. C 18.26 H 0.77 Cl 80.95 Gef. C 18.45 H 0.80 Cl 80.77

¹¹⁾ Die früher von dem einen von uns (A. ROEDIG, Liebigs Ann. Chem. **574**, 125 [1951]) ausgesprochene Vermutung über die Zusammensetzung des KAUFLERSchen Pentachlor-butadiens hat sich also nicht bestätigt.

¹²⁾ Die Säure hat den Schmp. 70° und ist mit der früher von A. ROEDIG und H. LUNK, Chem. Ber. **87**, 971 [1954], aus Diazomethyl-trichlorvinyl-keton durch ARNDT-EISTERTSche Reaktion dargestellten Säure (Schmp. 55–56°) nicht identisch.

Pentachlor-butadien (V oder VI)

a) durch Druckerhitzung von Trichlor-äthylen⁹⁾. Das Produkt der WACKER-CHEMIE G.m.b.H., Burghausen, hatte nach mehrmaliger Fraktionierung den Sdp.₁₃ 83°, $n_D^{20} = 1.5616$, $d_{20} = 1.6160$ und folgende Verbrennungswerte:

C_4HCl_5 (226.3) Ber. C 21.22 H 0.44 Cl 78.33 Gef. C 21.37 H 0.65 Cl 78.00

b) durch Eigenkondensation von Trichlor-äthylen in Gegenwart von $AlCl_3$ nach F. KAUF-
LER¹⁰⁾.

c) durch Dehydrochlorierung von Hexachlor-buten. 26.3 g (0.1 Mol) Hexachlor-buten wurden tropfenweise unter Rühren mit einer alkohol. Lösung von 5.6 g (0.1 Mol) Kaliumhydroxyd versetzt. Man filtrierte vom ausgeschiedenen KCl ab und goß in Wasser. Das farblose Öl wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 21.0 g vom Sdp.₁₂ 79–80°, $n_D^{20} = 1.5622$ (90 % d. Th.).

 β,γ,γ -Trichlor-crotonsäure aus Hexachlor-buten

a) mit Oleum (100-proz. H_2SO_4)¹³⁾: 25 ccm Hexachlor-buten wurden mit 30 ccm 100-proz. Schwefelsäure (durch Versetzen mit Oleum) bei 30–40° intensiv gerührt. Unter kräftiger HCl-Entwicklung und gleichzeitiger Verfärbung nach Braun bis Olivgrün erfolgte nach 4 Stdn. Homogenisierung. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen. Die sich ölig abscheidende Säure erstarrte nach einiger Zeit völlig. Schmp. 69–71° (nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzin).

$C_4H_3O_2Cl_3$ (189.4) Ber. C 25.36 H 1.60 Cl 56.16 Gef. C 25.13 H 1.86 Cl 56.37

b) mit rauchender HNO_3 : 8.3 g Hexachlor-buten wurden in einer Porzellanschale mit 10 ccm rauchender HNO_3 leicht erwärmt, wobei sich die Substanz in wenigen Minuten unter starker NO_2 -Entwicklung auflöste. Nach dem Abrauchen der Säure auf dem Wasserbad wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit $CaCl_2$ getrocknet und abgedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte alsbald kristallin. Ausb. 5.1 g Rohprodukt (86 % d. Th.). Schmp. 70° (aus Petroläther-Ligroin).

Reduktion der Polychlorverbindungen: Die Reduktion der Polychlorverbindungen mit Zn-Staub in Alkohol zum Vinyl-acetylen und Diacetylen, sowie die Darstellung und Analyse

Präparat	gef. mg CuO	gef. mg CO ₂	Cu:C- Verhältnis	Isomerenverhältnis % 1-H- % 2-H-	
50 % V + 50 % VI ¹⁴⁾	25.4 32.3	42.3 53.1	1:3.01 1:2.97	49.5 51.5	50.5 48.5
20 % V + 80 % VI ¹⁴⁾	36.0 32.5	48.3 42.7	1:2.43 1:2.38	78.5 81.0	21.5 19.0
V–VI (a)	16.7 33.4	36.8 72.4	1:3.98 1:3.92	1.0 4.0	99.0 96.0
V–VI (b)	35.2 35.4 46.2	46.2 46.9 59.8	1:2.37 1:2.40 1:2.34	81.5 80.0 83.0	18.5 20.0 17.0
V–VI (c)	25.1 18.4	54.2 39.5	1:3.90 1:3.89	5.0 5.5	95.0 94.5
Hexachlor-buten (a)	17.5 11.0	38.4 24.3	1:3.98 1:3.99	— —	— —
Hexachlor-buten (b)	11.7 12.8	25.6 28.4	1:3.96 1:4.00	— —	— —

¹³⁾ Aus der Dissertat. G. MÄRKL, Univ. Würzburg 1957.

¹⁴⁾ Kontrollbestimmungen zur Ermittlung der Fehlergrenze. Die analysenreinen Präparate von V und VI wurden nach unseren früheren Angaben⁶⁾ dargestellt.

der Kupfersalze erfolgte in der früher beschriebenen Weise^{5,6}). Die Zuverlässigkeit der Methode wurde an reinem V und VI sowie an Mischungen von V und VI definierter Zusammensetzung erprobt. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Isomerenverhältnissen beträgt $\pm 3\%$.

Fritz MICHEEL und Siegfried THOMAS

EINE NEUE PEPTID-SYNTHESE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1957)

N-p-Tosyl- α -aminosäuren bilden mit Formaldehyd über eine intermediäre *N*-Hydroxymethyl-Verbindung (II) Oxazolidon-Derivate (III). Diese setzen sich mit Aminen und Aminosäureestern unter Abspaltung von Formaldehyd in fast quantitativer Ausbeute zu Peptidderivaten um. Bei der Aufarbeitung werden die Estergruppen verseift. Nach Abspaltung der *p*-Tosylreste erhält man Peptide bzw. andere Aminosäure-amid-Derivate.

Wir berichten über eine neue Peptid-Synthese, bei der die entscheidende Stufe, nämlich die Verknüpfung zweier Aminosäurederivate unter Bildung einer Peptidbindung an den bisher untersuchten Beispielen in nahezu quantitativer Ausbeute verläuft. Ausgangsstoffe sind die gut zugänglichen *N-p*-Tosyl- α -aminosäuren (Ia, b). Das am N-Atom sitzende H-Atom wird unter der prototropen Wirkung des *p*-Tosylrestes zur leichten Kondensation mit Formaldehyd befähigt. Die nicht isolierbaren Zwischenprodukte (IIa, b) gehen sofort in die *N-p*-Tosyl-oxazolidon-(5)-Derivate (IIIa, b) über. Wir beschreiben hier diejenigen des *N-p*-Tosyl-glycins (Ia) und des *N-p*-Tosyl-DL-alanins (Ib). Diese reagieren mit primären Aminen verschiedener Art derart, daß die Aminogruppe mit der Lactongruppe unter Ringöffnung eine Peptidbindung bildet. Dabei wird Formaldehyd abgespalten. Die α -Aminosäuren werden in Form ihrer Ester angewendet. Bei der Aufarbeitung wird die Estergruppe abgespalten, so daß man die *N-p*-Tosyl-peptide erhält. Die Ausbeuten liegen meist, insbesondere bei den Dipeptid-Synthesen, bei über 90% d.Th.

Es werden so, ausgehend vom Glykokoll-Derivat (Ia), dargestellt:

N-[*N-p*-Tosyl-glycyl]-benzylamin (IVa), *N*-[*N-p*-Tosyl-glycyl]-*p*-toluidin (IVc), *N-p*-Tosyl-glycyl-glycin (IVe).

Ausgehend von *N-p*-Tosyl-DL-alanin erhält man:

N-[*N-p*-Tosyl-DL-alanyl]-benzylamin (IVb), *N*-[*N-p*-Tosyl-DL-alanyl]-*p*-toluidin (IVd), *N-p*-Tosyl-DL-alanyl-glycin (IVf).

Die Tosylreste lassen sich in bekannter Weise aus den Peptiden abspalten¹⁾.

¹⁾ Z. B. mit Natrium in flüss. Ammoniak nach J. M. SWAN und V. DU VIGNEAUD, J. Amer. chem. Soc. 76, 3110 [1954].