

komponente getropft und gerührt. Wenn durch Dünnschichtchromatographie keine Aminokomponente mehr nachweisbar war (1–3 h), wurde der Ansatz mit 0,5 mmol N-(2-Aminoethyl)-morpholin versetzt und weitere 15 Min. gerührt. Danach wurde im Vakuum das Dioxan entfernt, auf pH 2–3 angesäuert und das Peptid isoliert und umkristallisiert. Z-ValGlu(OBut)-OH: 88%; Schmp. 116–118°C;  $R_f$  0,45 (SBN), 0,6 (CM) Z-IleValGlu(OBut)-OH: 77%; Schmp. 185–187°C;  $R_f$  0,91 (BEW) Boc-GlyIleValGlu(OBut)-OH: 80%; Schmp. 232°C (Zers.);  $R_f$  0,15 (CM), 0,95 (BEW). Z-Glu(OBut)Gln(Mbh)-OH: 91%; Schmp. 147–149°C;  $R_f$  0,8 (BEW), 0,9 (CMA). Z-IleVal-OH: 91%; Schmp. 128 bis 132°C;  $R_f$  0,65 (CM, Silufol) Boc-GlyIleVal-OH: 78%; Schmp. 141–143°C;  $R_f$  0,4 (CM, Silufol), 0,95 (BEW). Boc-GlyIleValGlu(OBut)Gln(Mbh)-OH (5): 67%; Schmp. 248°C (Zers.);  $[\alpha]_D^{25}$  –14° (DMSO).

#### Literatur

- [1] Regeln der IUPAC-IUB-Commission on Biochemical Nomenclature, J. biol. Chem. **241** (1966) 2491; **247** (1972) 977
- [2] Wittinghofer, A.: Liebigs Ann. Chem. **1974**, 290
- [3] Föhles, J.: Aachen, Techn. Hochschule, Dissertation 1972
- [4] Schwertner, E.; Klostermeyer, H.; Zahn, H.: Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1092
- [5] Kaufmann, K.-D.; Kunzek, H.; Dölling, R.; Halatsch, W.-R.; Nieke, E.-M.; Rose, K.-B.; Bauschke, S.; Schönherr, Ch.: Z. Chem. **20** (1980) 99
- [6] König, W.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **352** (1971) 2; DDR-Pat. 99570 (Anmeldetag 30. 6. 72), Geiger, R.; König, W.; Wissmann, H.
- [7] König, W.; Geiger, R.: Chem. Ber. **103** (1970) 2034
- [8] Fujino, M.; Kobayashi, S.; Obayashi, M.; Fukuda, T.; Shinagawa, S.; Nishimura, O.: Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **22** (1974) 1857
- [9] Kaufmann, K.-D.; Dölling, R.: J. prakt. Chem. **320** (1978) 814
- [10] Wang, Y.; Chin, R.-c.; Loh, J.-y.: Acta chim. sinica **32** (1966) 252

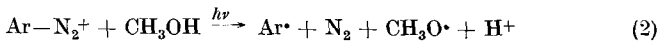
Rudolf Dölling, Klaus-Dieter Kaufmann, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, und  
Eva-Maria Nieke, VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof

eingegangen am 9. April 1980

ZCM 6675

#### Zum Mechanismus des photoinduzierten Zerfalls langwellig absorbierender Diazoniumsalze

Die Photolyse von Arendiazoniumsalzen in methanolischer Lösung kann entweder heterolytisch unter Bildung von Arylkationen [Gl. (1)] oder homolytisch über Arylradikale [Gl. (2)] verlaufen [1]–[4].

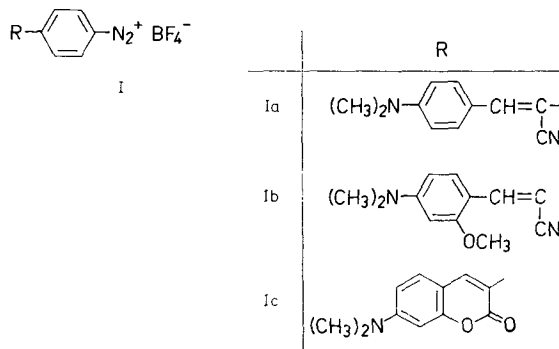


Dabei haben die am Aromaten befindlichen Substituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Art des Zerfallsmechanismus. Alkyl-, Halogen- und Nitrosubstituenten in 4-Stellung beispielsweise begünstigen den radikalischen Reaktionsverlauf, während 4-N,N-Dialkylaminobenzendiazoniumsalze unter Bildung von Arylkationen zerfallen, sofern nicht leicht oxydierbare Anionen einen radikalischen Zerfall erzwingen [1], [5].

Bei den kürzlich beschriebenen langwellig absorbierenden Diazoniumsalzen Ia–c mit Dialkylaminosubstituenten in konjugationsfähiger Position zur Diazoniumgruppe [6] interessierte uns die Frage, ob diese mehr den ionisch zerfallenden Dialkylaminobenzendiazoniumsalzen oder mehr den radikalisch zerfallenden alkylsubstituierten Verbindungen entsprechen.

Zur Klärung dieser Frage haben wir versucht, die bei der Photolyse entstehenden Radikale mittels Spin-Trapping [7] nachzuweisen. Unter Verwendung von Nitrosoduren als Spin-Trap [8] konnten wir in allen Fällen Spin-Addukte beobachten, deren Hyperfeinkopplungskonstanten  $[a_N = 1,01 \pm 0,02 \text{ mT}; a_H =$

$0,28 \pm 0,02 \text{ mT} (2\text{H}^\bullet)$  und  $a_H^2 = 0,09 \pm 0,02 \text{ mT} (2\text{H}^\bullet)^m]$  mit den in der Literatur für Aryldurylnitroxide angegebenen Werten [9] innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten. Darüber hinaus konnten geringe Mengen an Spin-Addukten des Hydroxymethylradikals ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $a_N = 1,37 \pm 0,02 \text{ mT}; a_H = 0,79 \pm 0,02 \text{ mT} (2\text{H})$ ,



vgl. [8]) nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um das H-Abstraktionsprodukt des Methanols, für dessen Bildung sowohl die Arylradikale als auch das nach Gl. (2) zu erwartende Methoxy-Radikal ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ) verantwortlich sein können. Letzteres konnte mit Hilfe von Phenyl-N-tert-butylnitron [7] als Spin-Trap nachgewiesen werden [ $a_N = 1,45 \pm 0,02 \text{ mT}; a_H = 0,28 \pm 0,02 \text{ mT} (1\text{H})$ ] [10].

Die ebenfalls zu erwartenden Aryldiazio-Radikale ( $\text{Ar-N}_2^\bullet$ ) konnten jedoch nicht abgefangen werden, was offensichtlich auf die gegenüber 4-N,N-Dialkylaminophenyldiazio-Radikalen (vgl. [5]) geringere Stabilität dieser Radikale zurückzuführen ist.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch eindeutig, daß durch Verlängerung der Konjugationskette zwischen der Dialkylaminogruppe und der Diazoniumgruppierung neben der langwelligen spektralen Verschiebung der CT-Bande — die Verbindungen Ia–c absorbieren bei 555, 579 bzw. 505 nm — im Unterschied zu den 4-N,N-Dialkylaminobenzendiazoniumsalzen auch ein radikalischer Zerfall erzwungen werden kann.

#### Literatur

- [1] Becker, H. G. O.; Fanghänel, E.; Schiller, K.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **16** (1974) 322
- [2] Becker, H. G. O.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **20** (1978) 253
- [3] Zollinger, H.: Accounts chem. Res. **6** (1973) 335
- [4] Ambroz, H. B.; Kemp, T. J.: Chem. Soc. Rev. **8** (1979) 353
- [5] Rehorek, D.; Marx, J.: J. prakt. Chem., im Druck
- [6] Walkow, F.; Epperlein, J.; Mustroph, H.; Marx, J.; Pietsch, H.: J. Signal AM, im Druck
- [7] Janzen, E. G.: Accounts chem. Res. **4** (1971) 31
- [8] Terabe, S.; Kuruma, K.; Konaka, R.: J. chem. Soc., Perkin II **1973**, 1252
- [9] Suehiro, T.; Kamimori, M.; Tokumaru, K.; Yoshida, M.: Chem. Letters **1976**, 531
- [10] Mao, S. W.; Kevan, L.: Chem. Physics Letters **24** (1974) 505

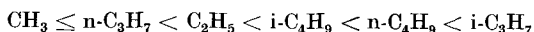
Detlef Rehorek, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig, Liebigstr. 18,  
Fred Walkow und Jörg Marx, VEB Filmfabrik — Fotochemisches Kombinat DDR-4440 Wolfen

eingegangen am 19. August 1980

ZCM 6779

#### Zersetzung von iso-Butylammonium-N-alkyl-monothio-carbamat in schwach sauren und neutralen wäßrigen Lösungen

Die Zersetzungsgeschwindigkeiten in schwach sauren bis schwach alkalischen wäßrigen Lösungen der Verbindungen  $\text{K}(\text{RNHCOS})$  und  $(\text{RNH})_3(\text{RNHCOS})$  nehmen in Abhängigkeit des Alkylsubstituenten in folgender Weise zu [1]:



Übereinstimmend wurde gefunden, daß in dieser Reihe die N-iso-Propylmonothiocarbamate die höchsten Zersetzungsgeschwindigkeiten im untersuchten pH-Bereich (5–7,8) aufweisen (z.B. bei pH 5,62 und 25°C:  $K(i-C_3H_7NHCOS)$ :  $11,16 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ;  $(i-C_3H_7NH_3)(i-C_3H_7NHCOS)$ :  $9,73 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ). Ein Austausch der Kationen gegen das iso-Butylammonium-Ion unter Bildung der Verbindungen  $(i-C_4H_9NH_3)(RNHCOS)$  (R:  $n-C_3H_7$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ) (Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen vgl. [2] und [3]) erbrachte einerseits eine wesentliche Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit des N-iso-Propyl-monothiocarbamates sowie eine geringfügige des N-n-Butyl-monothiocarbamates und andererseits eine Nivellierung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien dieser beiden Verbindungen. Das iso-Butylammonium-N-n-propyl-monothiocarbamat zeigt annähernd die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie wie das n-Propylammonium-N-n-propyl-monothiocarbamat (vgl. Tab. 1). Da nach dem Zersetzungsmechanismus [1] nur das Anion

einem Knickpunkt. Die dort getroffenen Aussagen über den Zersetzungsmechanismus sind deshalb auch für die hier untersuchten Verbindungen gültig.

## Literatur

- [1] Müller-Litz, W.: Z. Chem. **20** (1980) 344
- [2] Mortag, M.: Mühlhausen, Päd. Hochschule, Dissertation 1979
- [3] Mortag, M.; Möckel, K.: Z. Chem. **20** (1980) 101

Walter Müller-Litz, Sektion Chemie/Biologie der Pädagogischen Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, DDR-5700 Mühlhausen, Schillerweg 59

eingegangen am 15. August 1980

ZCM 6776

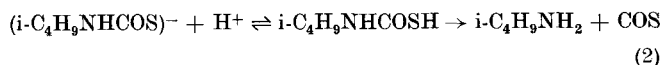
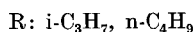
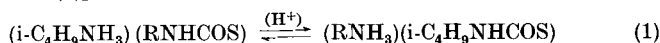
Tabelle 1 Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{beob.}}$  (in  $s^{-1}$ ), Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  (in s) und Aktivierungsenergien  $E_A$  (in  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) für die Zersetzung der Verbindungen  $(i-C_4H_9NH_3)(RNHCOS)$  bei 25°C

| Verbindung    | pH-Wert | $k_{\text{beob.}} \cdot 10^2$ | $\tau_{1/2}$ | $E_A$ |
|---------------|---------|-------------------------------|--------------|-------|
| R: $n-C_3H_7$ | 5,54    | 4,52                          | 15,3         | 48,6  |
|               | 6,03    | 2,35                          | 29,5         |       |
|               | 7,02    | 0,209                         | 331,6        |       |
|               | 7,47    | 0,056                         | 1237,8       |       |
| R: $i-C_3H_7$ | 5,54    | 4,79                          | 14,5         | 60,4  |
|               | 5,92    | 3,62                          | 19,1         |       |
|               | 6,89    | 0,545                         | 127,2        |       |
|               | 7,32    | 0,201                         | 344,8        |       |
| R: $n-C_4H_9$ | 5,54    | 5,02                          | 13,8         | 41,0  |
|               | 6,15    | 2,25                          | 30,8         |       |
|               | 6,9     | 0,765                         | 90,6         |       |
|               | 7,17    | 0,271                         | 255,8        |       |

Tabelle 2  $k'$  (in  $s^{-1}$ ) und  $pK_s$ -Werte, bestimmt aus den  $k_{\text{beob.}}$ -Werten der Verbindungen  $(i-C_4H_9NH_3)(RNHCOS)$  bei 25°C

| Verbindung    | $k' \cdot 10^2$ | $pK_s$ |
|---------------|-----------------|--------|
| R: $n-C_3H_7$ | 9,2             | 5,55   |
| $i-C_3H_7$    | 8,1             | 5,7    |
| $n-C_4H_9$    | 7,8             | 5,76   |

unter Protonenaufnahme und anschließender Spaltung der N—C-Bindung in Amin und COS zerfällt, würden sowohl die große sterische Reaktionsbehinderung durch den iso-Propylrest bei einer stabilisierenden Solvation des Übergangszustandes wie auch elektronische Effekte gegen eine so enorme Erniedrigung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei der Verbindung  $(i-C_4H_9NH_3)(i-C_3H_7NHCOS)$  sprechen. Es liegt eher der Gedanke nahe, daß es zur Überlagerung mehrerer Gleichgewichte kommt, indem in schwach sauren und neutralen Lösungen entsprechend des Ganges in den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Alkylammonium-N-alkyl-monothiocarbamate ein Aminausaustausch bei  $(i-C_4H_9NH_3)(i-C_3H_7NHCOS)$  und  $(i-C_4H_9NH_3)(n-C_4H_9NHCOS)$  unter Bildung der stabileren Spezies erfolgt und schließlich in beiden Fällen nur das iso-Butyl-monothiocarbamat zersetzt wird [vgl. Gl. (1) und (2)].



Die für die Verbindung  $(i-C_4H_9NH_3)(i-C_3H_7NHCOS)$  bei pH = 5,62 und 25°C gefundenen Geschwindigkeitskonstante ( $5,02 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ) [1] und die aus der Darstellung von  $1/k_{\text{beob.}}$  gegen  $1/[H^+]$  erhaltenen  $pK_s$ - und  $k'$ -Werte (Tab. 2) unterstreichen diese Feststellung. Der Verlauf der Kurve von  $\lg k_{\text{beob.}}$  gegen den pH-Wert hat, wie in [1] beschrieben, die Gestalt einer Dissoziationskurve mit

## Bildung und Struktur eines Dipols aus N-Pyrid-2-yl-iminotriphenylphosphoran und Schwefeldioxid

Im Rahmen seiner grundlegenden Untersuchungen zum reaktiven Verhalten der Iminophosphorane (Phosphinimine) erhielt Staudinger aus N-Phenyl-iminotriphenylphosphoran und Schwefeldioxid Thionylanilin [1]. Später wurde gezeigt, daß dieser Weg umkehrbar ist; N-Sulfinylsulfonamide können mit Triphenylphosphinoxid unter Eliminierung von  $SO_2$  zu Iminophosphoranen reagieren [2].

Bei der Prüfung von Syntheseverarianten für N-sulfinylierte  $\alpha$ -Amino-N-heteroaromaten versuchten wir, das bisher nicht bekannte N-Sulfinyl-2-aminopyridin aus dem Iminophosphoran I und Schwefeldioxid zu gewinnen. Bereits beim Einleiten von  $SO_2$  in die benzenische Lösung von I fällt ein farbloser Niederschlag aus, der auf Grund der Elementarzusammensetzung einem 1:1-Addukt beider Komponenten entspricht. Die Verbindung ist unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur stabil und schwerlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Beim Erwärmen wird  $SO_2$  abgespalten. Die durch Formel II wiedergegebene dipolare Struktur folgt aus einer vergleichenden  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Analyse mit dem aus I erhältlichen Methiodid III (siehe Tab. 1).

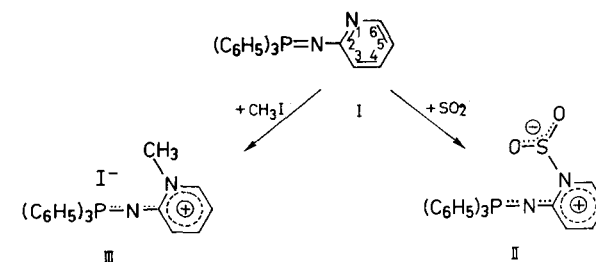


Tabelle 1 Charakteristische Spektraldaten der Verbindungen I–III

| Verbindung | NMR <sup>a</sup> ): $\delta$ in ppm |          |          | IR <sup>b</sup> ): $\nu$ in $cm^{-1}$ |             |
|------------|-------------------------------------|----------|----------|---------------------------------------|-------------|
|            | $^{31}P$                            | $^1H(3)$ | $^1H(5)$ | „ $\nu_{C=N}$ “                       | $\nu_{P=N}$ |
| I          | +13,60                              | 6,89     | 6,41     | 1590                                  | 1353        |
| II         | +15,01                              | 6,57     | 6,90     | 1638                                  | 1427        |
| III        | +16,70                              | 6,43     | 6,90     | 1635                                  | 1380        |

a) I und III in  $CDCl_3$ , II in  $DMSO-d_6$

b) in KBr

Die relativ geringen Tieffeldverschiebungen der  $^{31}P$ -NMR-Signale von II und III belegen die Anbindung der  $SO_2$ - bzw. Methylgruppe am Stickstoffatom des Pyridinrings und sind gleichzeitig ein Ausdruck der weitgehenden Delokalisierung der positiven Ladung (Phosphonium-Pyridinium-Resonanzhybrid). Demgegenüber erfährt das P-Atom im N-Phenyl-iminotriphenylphosphoran ( $\delta_P = +3,2$  ppm [3]) bei der Alkylierung zum Methiodid ( $\delta_P = +45,1$  ppm;  $J_{P-N-C-H} = 10$  Hz [4]) eine Entschirmung von über 40 ppm. Die Lage der Phosphorresonanz schließt auch eine für II denkbare valenztautomere Fünf- oder Sechsringstruktur mit pentakoordiniertem Phosphoratom aus. Die in II und III auf-