

Fig. 2. Time averaged PMR spectrum (50 scans), in the region 7.0–7.8 ppm/TMS, of tryptophan dissolved in CF_3COOD at equilibrium. The ratio of exchangeable H to D is 0.25. The broad unresolved band at ca. 7.1 ppm is due to remaining NH_3^+ protons.

Table 1 together with "fast" or "slow" for the $\text{H} \rightarrow \text{D}$ exchange rate in CF_3COOH at room temperature.

These conclusions agree completely with a PMR spectrum of (T) in CF_3COOD taken by us at 220 Mcsec $^{-1}$. This spectrum was recorded at a stage where signals from the rapidly exchanging protons 2 and 6 are almost absent. Only H(4), H(5), and H(7) resonances occur. J_{57} can again be seen to be insignificant (ca. 1 csec $^{-1}$). J_{45} is derived to be 8.2 csec $^{-1}$. J_{67} (from "backward exchange" experiments) likewise is 8.2 csec $^{-1}$. More indirectly, we conclude $J_{56} = 6.5 \pm 0.5$ csec $^{-1}$.

The assignment of Table 1 also agrees with the observed intensity distribution in a spectrum of an equilibrium mixture of (T) and CF_3COOD (the $[\text{H}]/[\text{D}]$ ratio of the mixture being 25%), recorded after three days at room temperature. Here, the H(4) and H(7) peaks must appear with equal intensity (1.0 on an arbitrary scale), both stronger than the equally intense signals from H(5) and H(6) (0.8). The H(2) resonance must dominate (1.3). Fig. 2 shows this to be the case.

When the $\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ (vol./vol.) % > 50 no exchange takes place. This has the important consequence that the tryptophan residue can be deuterium- or tritium-marked directly in the polypeptide chain at high acidity and afterwards transferred to neutral medium, conserving its nuclear labels. Under similar conditions the phenyl ring hydrogen atoms of the amino acid residues phenylalanine and tyrosine, both generally occurring in polypeptides, are not exchanged by deuterium.

Received July 3, 1967.

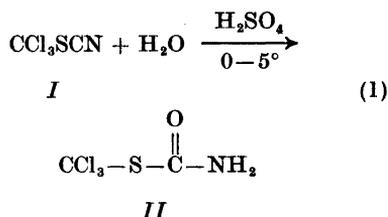
Acta Chem. Scand. 21 (1967) No. 6

Über einige Derivate des Trichlormethylthiolcarbamats

ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C, Dänemark

Das Trichlormethylthiocyanat(I) ist schon seit längerem bekannt,¹ jedoch finden sich über seine Reaktionen in der Literatur keine Angaben. Wie wir feststellen konnten, lassen sich Anlagerungsreaktionen an die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung von I durchführen, wenn auch die Reaktivität im Vergleich zu anderen Thiocyanaten² herabgesetzt ist. In 95%iger Schwefelsäure lagert I nach (1) Wasser an. Die Reaktionsdauer ist für die Ausbeute kritisch. Die letztere beträgt nach 0,5



Stunden 1%, nach 17 Stunden 14% und nach 44 Stunden 1%. In Polyphosphorsäure als Reaktionsmedium gelingt die Wasseranlagerung an I nicht.

II lässt sich im Eintopfverfahren am Stickstoff nach (2) mit Aldehyden kondensieren bzw. mit sekundären Alkoholen nach (3) N-alkylieren (vgl. Ref. 2).

