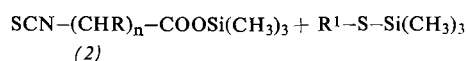
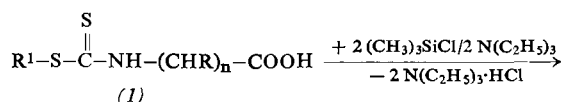


Isothiocyancarbonsäuren und 2-Thioxo-5-oxazolidone

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

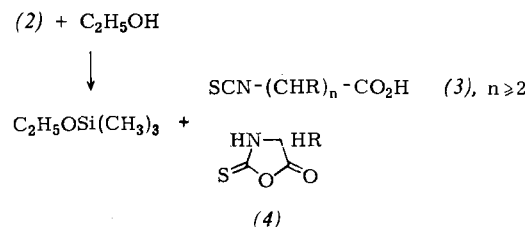
Isothiocyancarbonsäuren (3) und 2-Thioxo-5-oxazolidone (4) lassen sich unter Abspaltung von COS zu Polyamiden oder gegebenenfalls Peptiden polymerisieren.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung von (3) und (4) eignen sich die bisher unbekannten Isothiocyancarbonsäure-trimethylsilylester (2), die durch Silylierung der N-Dithiocarbonylaminosäure-Derivate (1) zugänglich sind ($R^1 = \text{CO-OC}_2\text{H}_5$ ^[1], C_2H_5 ^[2], $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ^[3], R und n siehe Tabelle). (2b) liegt in der D,L-Form, (2c) und (2d) liegen in der L-Form vor.



	R	n	(2) Kp (°C/Torr)	(3) Fp (°C)	(4) Fp (°C)
a	H	1	67–70/1	—	—
b	CH ₃	1	52–55/10 ⁻²	—	—
c	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1	75–78/10 ⁻³	—	70–72
d	CH ₂ -C ₆ H ₅	1	122–125/10 ⁻³	—	93–95
e	H	2	81–84/1	10–12	—
f	H	3	70–73/10 ⁻²	18–20	—
g	H	5	95–98/10 ⁻³	32–34	—

Die Freisetzung der Carbonsäuren (3) aus den Silyestern (2) gelingt mit Äthanol bei 0 °C in Ausbeuten von 85–95 %.



Bei den α -Verbindungen (2a)–(2d) wurden ausschließlich die 2-Thioxo-5-oxazolidone (4) isoliert. Die Thermostabilität dieser Verbindungen ist gering; so zerfallen (4a) und (4b) schon in wenigen Stunden bei Raumtemperatur und, wenn auch langsamer, selbst bei ca. –20 °C. Verbindungen mit größerem Kohlenstoffrest, z.B. (4c) und (4d), haben dagegen einen definierten Schmelzpunkt und sind bei –20 °C einige Wochen haltbar. Der Zerfall führt unter Abspaltung von COS zu Peptiden; parallel dazu, jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß, erfolgt eine Isomerisierung zu den stabileren Thiazolidin-2,5-dionen.

Auch die β -Isothiocyancarbonsäure (3e) polymerisiert im Lauf einer Woche bei +25 °C zu Oligo- β -alanin. Demgegenüber sind die γ -Isothiocyancarbonsäure (3f) und die schon auf anderem Wege hergestellte^[4] ϵ -Isothiocyancarbonsäure (3g) bei Raumtemperatur haltbar. Diese Verbindungen polymerisieren erst bei ca. 150 °C oder in Gegenwart von Triäthylamin (nicht Pyridin!) oberhalb +50 °C. Aus Mischungen von Monomeren lassen sich Copolymere erhalten^[5].

Alle hier angeführten, neu synthetisierten Substanzen wurden durch C-, H-, N-Elementaranalyse und IR-Spektren sowie teilweise auch durch NMR-Spektren charakterisiert.

Isocyancarbonsäuren (3) und 2-Thioxo-5-oxazolidone (4)

1 mol (1) mit $R^1 = \text{CO-OC}_2\text{H}_5$, C_2H_5 oder $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ wird mit 2 mol Trimethylchlorosilan in ca. 1.5 l wasserfreiem Toluol erwärmt. Nach Zutropfen von 2.1 mol Triäthylamin

wird die Lösung 2 Std. zum Sieden erhitzt und danach vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert. Die Ester (2) lassen sich durch fraktionierende Destillation in 70–90 % Ausbeute isolieren. — 0.1 mol (2), gelöst in 100–150 ml Petroläther, werden bei 0 °C mit 0.1 mol wasserfreiem Äthanol und einer katalytischen Menge wasserfreiem Halogenwasserstoff versetzt. Die Lösung wird bei 0 °C gerührt, bis das Produkt [(3) oder (4)] abgeschieden ist (5–30 min). Die 2-Thioxo-5-oxazolidone (4) müssen sofort abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und verwendet werden. (4b) wandelt sich schon ca. 20 min nach der Isolierung bei +20 °C in einen festen Schaumstoff aus Poly-D,L-alanin um!

Eingegangen am 21. April 1970, ergänzt am 8. Mai 1970 [Z 220]

[*] Dr. H. R. Kricheldorf

Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] T. Higashimura, H. Kato, K. Suzuki u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 90, 243 (1966).

[2] A. Fredga, Svensk. kem. Tidskr. 54, 26 (1942); Chem. Abstr. 40, 2797 (1946).

[3] Ch. E. Dalglish, J. chem. Soc. (London) 1949, 2373.

[4] A. D. Grabenko, V. V. Stophan, M. N. Danchenko, T. I. Cherepenko u. P. S. Pel'kis, Fiziol. Aktiv. Veshestva, Akad. Nauk Ukr. SSR, Repub. Mezhvedom. Sb. 1966, 104; Chem. Abstr. 67, 3037 (1967).

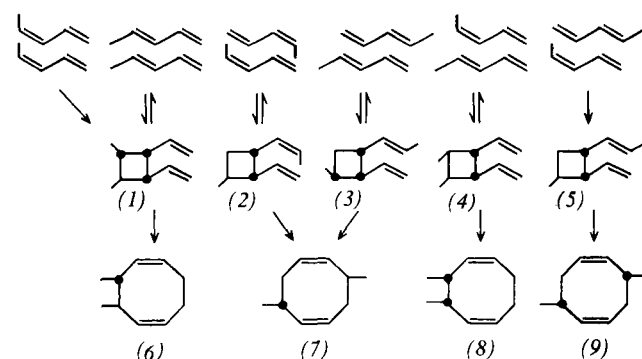
[5] Die β -, γ - und ϵ -Isothiocyancarbonsäure und ihre Silylester sind äußerst wirksame Nesselstoffe. Sie verursachen schon in großer Verdünnung schmerzhaftes Blasen und Wunden.

Stereochemie der katalytischen Cyclodimerisation von Piperylen

Von Paul Heimbach und Hansjörg Hey^[*]

An Nickel-Ligand-Katalysatoren bildet sich bis zu einem Umsatz von 85 % des eingesetzten Butadiens neben *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien in Ausbeuten bis zu 40 % *cis*-1,2-Divinylcyclobutan^[1,2]. Den stereochemischen Verlauf dieser katalytischen Bildung vier- und achteckiger Ringe haben wir jetzt am Beispiel der Cyclodimerisation der Piperylene (1,3-Pentadiene) untersucht^[3].

Neben den achteckigen Ringen (6)–(9) bilden sich stereospezifisch fünf der möglichen zehn isomeren Dimethyl-Derivate des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans in Ausbeuten von 16–92 %.



Aus zwei Molekülen *trans*-Piperylen erhält man die viergliedrigen Ringe (1) und (3), aus zwei Molekülen *cis*-Piperylen die viergliedrigen Ringe (1) und (2) und aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen die viergliedrigen Ringe (4) und (5).

Die optimalen Ausbeuten sind abhängig von der Art des Liganden (Phosphine oder Phosphite) im Nickel-Katalysator, von der Zusammensetzung des Piperylens und vom Umsatz des 1,3-Diens.

Die Strukturen und speziell die Konfigurationen der isolierten Vierring-Derivate wurden IR- und ¹H-NMR-spektro-