

und wäscht einige Male mit destilliertem Wasser und kaltem Methanol. Zur Reinigung löst man in etwa 20° warmem Tetrachlorkohlenstoff, saugt von den ungelösten Rückständen ab und verdampft das Lösungsmittel. Das zurückbleibende braun-rote Öl kristallisiert beim Abkühlen. Ausbeute 20–21 g.

Nach Umkristallisation aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man farblose Kristalle, Fp 124 °C.

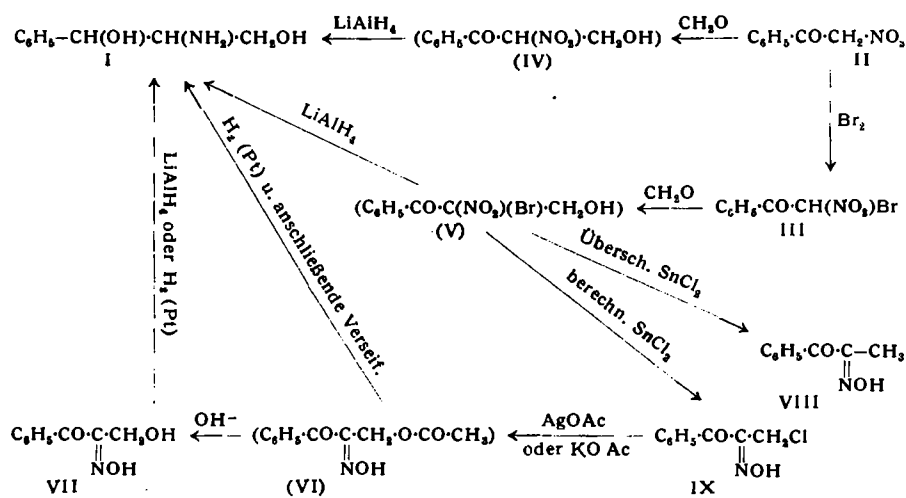
$C_{10}Cl_{10}$ (474,67) Ber.: C 25,30 %, H 0,00 %, Cl 74,69 %
Gef.: C 25,62 %, H 0,55 %, Cl 74,27 %

Eingeg. am 28. April 1955 [Z 196]

Neuer Weg zur Darstellung des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1,3)*

Von Prof. Dr. A. DORNOW und cand. chem. ARNO MÜLLER
Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Wir fanden einen neuen Weg zur Darstellung des für Chloromycetin-Synthesen wichtigen 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1,3). Dieser besteht darin, daß man das leicht zugängliche ω -Nitroacetophenon (II) bzw. ω -Brom- ω -nitro-acetophenon (III)



in Gegenwart eines schwach basischen Katalysators mit Formaldehyd kondensiert und das Umsetzungsprodukt (IV) bzw. (V) entweder direkt oder besser auf dem Umwege über das α -Isonitroso- β -acetoxy-propio-phenon (VI)¹⁾ oder das α -Isonitroso- β -oxy-propio-phenon (VII)²⁾ reduziert.

Zur Herstellung des α -Isonitroso- β -oxy-propio-phenons (VII) setzten wir das Kondensationsprodukt aus ω -Brom- ω -nitro-acetophenon und Formaldehyd (V) mit der berechneten Menge Zinn-(II)-chlorid um (mit überschüssigem Reduktionsmittel entsteht α -Isonitroso-propio-phenon (VIII)) und erhielten zunächst das β -Chlor- α -isonitroso-propio-phenon (IX), das durch Umsetzung mit Acetat den Essigsäureester (VI) lieferte, der zum α -Isonitroso- β -oxy-propio-phenon (VII) verseift wurde.

Bei der Isolierung und Reinigung des Aminoalkohols (I) verwerteten wir unsere Feststellung, daß die beiden diastereomeren Formen von I in Alkohol schwer lösliche, neutrale Oxalate bilden.

Eingeg. am 22. April 1955 [Z 189]

Bouillon-Geruch der Proteinhydrolysate

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. B. FRANCK

Aus dem Organisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen

D. M. P. Phillips³⁾ hat kürzlich festgestellt, daß der typische Bouillon-Geruch von Protein-Hydrolysaten nur dann auftritt, wenn die Proteine Threonin enthalten. Nach den Ergebnissen verschie-

* Über allphatische Nitro-Verbindungen XIII. IX. Mitteilung: Liebigs Ann. Chem. 588, 62 [1954]; X., XI., XII. Mitteilung zur Veröffentlichung in Liebigs Ann. Chem. eingereicht.

¹⁾ Diese Verbindung wurde auf anderem Wege von G. Carrara, V. d'Amato u. M. Bellenghi (Gazz. chim. Ital. 80, 826 [1950]) hergestellt und daraus durch stufenweise durchgeführte Reduktionen das 3-Acetoxy-2-acetamino-1-phenyl-propanol-(1) erhalten. F. P. 1019467 v. 3. 6. 50/22. 1. 53, Ital. Prior. 22. 12. 49, Schwz. P. 290142 v. 20. 12. 50/16. 7. 53, Ital. Prior. 22. 12. 49.

²⁾ Vgl. G. Carrara, V. d'Amato u. M. Bellenghi, Gazz. chim. Ital. 80, 826 [1950].

³⁾ D. M. P. Phillips, Nature [London] 173, 1092 [1954].

dener Autoren^{4, 5, 6)} können die β -Oxy- α -amino-säuren Serin und Threonin unter den Bedingungen der Proteinhydrolyse in α -Keto-säuren übergehen. Wie wir an synthetischer α -Ketobuttersäure feststellten, zeigt diese in geringer Konzentration einen ungewöhnlich intensiven und anhaltenden Bouillon-Geruch. Zweifellos rührt der Bouillon-Geruch der Proteinhydrolysate von α -Ketobuttersäure her, die während der Hydrolyse aus Threonin entsteht.

Eingegangen am 21. Mai 1955 [Z 201]

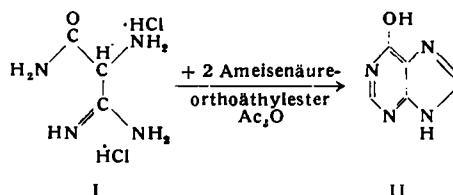
Eine neue Synthese von Purinen¹⁾

Von Dr. EKKEHARD RICHTER²⁾
und Dr. E. C. TAYLOR jr.³⁾

Aus dem William Albert Noyes Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill. und dem Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton N. J.

Aminomalonamid-amidin-dihydrochlorid⁴⁾ I $NH_2CO-CH(NH_2)-C(NH)NH_2 \cdot 2HCl$ erleidet mit überschüssigem Ameisensäure-orthoäthylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid doppelten Ringschluß. Hypoxanthin II wird in 85proz. Ausbeute erhalten. Bei Anwendung homologer Orthoester entstehen 2,8-dialkylsubstituierte Hypoxanthine. Untersuchungen mit der Absicht, weitere Purine nach dieser Methode durch Änderung von I wie auch durch Verwendung anderer geeigneter Verbindungen anstelle der Orthoester darzustellen, sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird an anderer Stelle erscheinen.

Synthese von II: 4,87 g I, 35 ml Ameisensäure-orthoäthylester und 50 ml Essigsäureanhydrid werden $3\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vakuum abdestilliert. Den Rückstand löst man in siedendem 70proz. Alkohol, behandelt die Lösung mit Tierkohle und engt auf ca. 20 ml ein. Zur vollständigen Entfernung des Essigsäureanhydrids werden erneut 100 ml 90-proz. Alkohol zugegeben und die Lösung abermals auf ein geringes Volumen eingengt.



Nach Abkühlung werden 2,80 g Hypoxanthin erhalten; die Mutterlauge lieferte weitere 0,17 g. Die Gesamtausbeute von 2,97 g entspricht 84,7 % der Theorie.

Eingeg. am 31. März 1955 [Z 183]

Zur Darstellung aliphatischer γ -Ketonitrile

Von Prof. Dr. A. DORNOW
und cand. chem. E. FLEISCHMANN

Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Während die Mannichbasen-hydrochloride aromatisch-aliphatischer Ketone mit wäßriger Kaliumcyanid-Lösung unter Austausch des Amin-Restes gegen die Cyan-Gruppe γ -Ketonitrile liefern¹⁰⁾, gelang es bisher nicht, diese Reaktion auf Mannichbasen-hydrochloride rein aliphatischer Ketone zu übertragen. Zwar bilden sich hierbei ebenfalls in erster Stufe die Cyanhydrine, doch

¹⁾ F. Bettzieche, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 150, 177 [1925].

²⁾ B. H. Nicolet, L. A. Shinn u. L. J. Sidel, J. biol. Chemistry 142, 609 [1942].

³⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, Chem. Ber. 82, 468 [1949].

⁴⁾ Vorliegende Zuschrift ist Ursache einer Patentanmeldung; die Mittel, die diese Arbeit ermöglichten, wurden vom U. S. Public Health Service zur Verfügung gestellt.

⁵⁾ Jetzt Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N. J.

⁶⁾ E. Shaw u. D. W. Woolley, J. biol. Chemistry 181, 91 [1949].

¹⁰⁾ E. Knott, J. chem. Soc. [London] 1947, 1190.