

R	R'	(5)		(6)	
		Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	168	70	177	80 [b]
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	165	81	185	88
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	175	72	199	62
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	[a]		249	95
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	[a]		304	99

[a] Ohne Isolierung weiterverarbeitet.

[b] Das gleiche Produkt erhält man aus (7) und Anisaldehyd [1], wodurch die Struktur von (6) bewiesen ist.

Die Azokupplung der Schiffischen Basen zeigt nach anfänglich langsamem Verlauf eine autokatalytische Beschleunigung. Offenbar wird bei der Kupplung mit Aminen das Proton vom σ -Komplex durch das Amin abgelöst, während bei der Kupplung mit den weniger basischen Schiffischen Basen hierzu das Produkt benötigt wird.

Die Schiffischen Basen reagieren nur in Konzentrationen oberhalb 10^{-2} mol/l. Schiffische Basen von Ketonen reagieren überhaupt nicht.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 412]

[*] Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. O. Szimán
Zentralforschungsinstitut für Chemie
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Pustaszeri út 57/69, Budapest, II (Ungarn)

[1] O. Fischer, J. prakt. Chem. 104, 102 (1922); 107, 16 (1924).

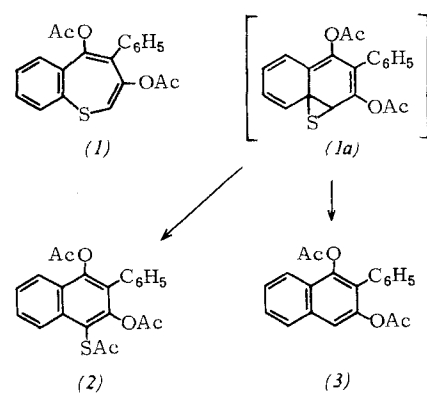
Umlagerungen von Derivaten des Benzo[b]-thiepins und Benzo[b]thiepin-1,1-dioxids

Von H. Hofmann und H. Westernacher[*]

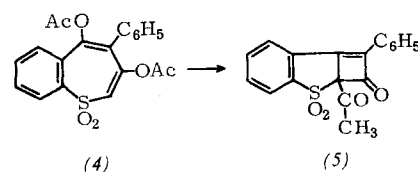
Thiepine enthalten ein cyclisches 8π -Elektronensystem und lassen daher wie die Oxepine Umlagerungsreaktionen zu stabileren Ringsystemen erwarten. So entstand beim 6-stündigen Erhitzen von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin (1) [1] mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß das 1,3-Diacetoxy-4-acetylthio-2-phenylnaphthalin (2), Fp = 175–176 °C (aus Methanol; Ausb. 53 %).

Die Umlagerung ist somit der an Benzo[b]oxepin-Derivaten beobachteten analog [2]. Die Struktur (2) wird bewiesen durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O}$ = 1764 cm^{-1} : aromat. Acetat; $\nu_{C=O}$ = 1710 cm^{-1} : aromat. Thioacetat), NMR-Spektrum (in CDCl₃; τ = 8,15 und 8,03: je 3 H der beiden Acetatgruppen; τ = 7,65: 3 H der Thioacetatgruppe), sowie Oxidation (O₂ in wäßrigem KOH) zum 2-Hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthochinon [3]. Dagegen lieferte die Behandlung von (1) mit Acetanhydrid in Pyridin (15 min bei 60 bis 70 °C) in 66-proz. Ausbeute ein schwefelfreies Produkt, welches durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt als 1,3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin [4] identifiziert wurde. Wir nehmen an, daß bei beiden Umsetzungen zuerst ein zu (1) valenztautomerer, bisher nicht gefaßtes Episulfid (1a) entsteht.

Die gleichen Reaktionsprodukte (2) und (3) werden erhalten, wenn man an Stelle von (1) 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3,5-dion [1] oder 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-benzo[b]thiepin-3-on [1] einsetzt.



Ein völlig anderes Resultat lieferte der Versuch zur Umlagerung von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin-1,1-dioxid (4) [1] durch 4-stündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß. An Stelle von (3) entstand 2a-Acetyl-1-phenyl-2,2a-dihydro-cyclobutadieno[1,2-b]thionaphthen-2-on-3,3-dioxid (5), Fp = 212–215 °C (aus Methanol; Ausb. 65 %). Wir vermuten, daß hier kein Formel (1a) entsprechendes Episulfon entstanden ist, sondern zuerst unter Ringverengung 1 mol Essigsäure eliminiert wurde, woraufhin durch O-Acyl \rightarrow C-Acyl-Wanderung Verbindung (5) entstanden sein kann.



Struktur (5) wird bewiesen durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O}$: 1733 cm^{-1} für beide Carbonylgruppen; $\nu_{C=C}$: 1652 cm^{-1} ; $\nu_{S=O}$: 1313 u. 1160 cm^{-1}), NMR-Spektrum (in CDCl₃; neben den Signalen der 9 aromatischen H-Atome nur noch ein Signal für 3 H-Atome bei τ = 7,3), sowie durch Abbau zum bekannten 2,3-Dihydrothionaphthen-3-on-1,1-dioxid [5] [**].

Eingegangen am 18. Januar 1967 [Z 422]

[*] Priv.-Doz. Dr. Hans Hofmann und
Dipl.-Chem. H. Westernacher
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

[1] H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 78, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 958 (1966).

[2] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

[3] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 17 (1897).

[4] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 1 (1897).

[5] F. Arndt, A. Kirsch u. P. Nachtwey, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1081 (1926).

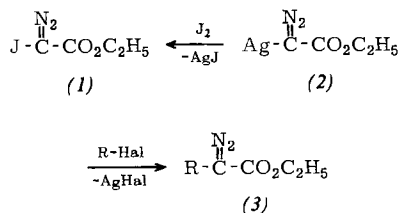
Diazocarbonsäure-äthylester aus Silber-diazoessigsäure-äthylester und Alkylhalogenid

Von U. Schöllkopf und N. Rieber[*]

Diazoessigestern kommt in der präparativen organischen Chemie beträchtliche Bedeutung zu [1]. Erstaunlicherweise sind von den höheren Diazocarbonsäure-estern nur einzelne Vertreter bekannt. Das dürfte damit zusammenhängen, daß die Synthese auf konventionellem Weg, d.h. über die α -Aminocarbonsäure-ester umständlich ist oder schlechte Ausbeuten liefert.

Wir haben nun gefunden, daß man durch Umsetzung von Silber-diazoessigsäure-äthylester (2) mit S_N1 -aktiven Alkyl-

bromiden und -jodiden relativ einfach zu höheren Diazo-carbonsäure-äthylestern (3) gelangt. (2) erhält man aus Diazoessigsäure-äthylester und Silberoxid bei 0°C. Die thermolabile Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden, verrät sich aber durch ihre charakteristische IR-Absorption bei 2040 cm⁻¹ (N₂-Gruppe) und läßt sich außerdem durch Jod in Form des Jod-diazoessigsäure-äthylesters^[2] (1) abfangen.



Beispielsweise erhielten wir β -Phenyl- α -diazopropionsäure-äthylester (3), R = C₆H₅CH₂, [K_p = 95°C/1 Torr (teilweise Zers. zu Zimtsäure-äthylester); IR: 2080 cm⁻¹, 1685 cm⁻¹; NMR (in CCl₄), τ = 8,8 (t), 6,4 (s), 5,8 (q), 2,83 (m)] in ca. 60-proz. Ausbeute, als wir die ätherische Suspension von (2) mit Benzylbromid 10 Std. bei 0 bis 20°C rührten.

β -Phenyl- α -diazopropionsäure-äthylester geht beim Erhitzen in ein Gemisch von *trans*- und *cis*-Zimtsäure-äthylester über. Damit zeichnet sich die Möglichkeit einer neuartigen, unter Kettenverlängerung verlaufenden Synthese α,β -ungesättigter Carbonsäure-ester ab.

Die Existenz von (2) interessiert auch in theoretischer Hinsicht: Bei der Ag₂O-katalysierten Wolff-Umlagerung ist die Rolle des Katalysators noch rätselhaft^[3]. Nach unseren Befunden besteht diese Rolle sehr wahrscheinlich darin, das Diazoketon in sein Silberderivat überzuführen, welches dann Abwandlung erleidet.

2-Diazo-pent-4-ensäure-äthylester: Zu 5,7 g (0,05 mol) Diazoessigsäure-äthylester fügt man unter Rühren bei 0°C in ca. 1,5 Std. portionsweise 5,8 g (0,025 mol) Silberoxid (je 0,5 g) und verdünnt allmählich mit insgesamt 60 ml Äther. Nach 3-stdg. Rühren bei 0°C tropft man unter Eiskühlung 12,6 g (0,075 mol) Allyljodid zu und rührt 3 Std. bei 0°C. Man filtriert, trocknet das Filtrat über Natriumsulfat, engt im Rotationsverdampfer ein (13 Torr, 40°C) und fraktioniert. Ausbeute: 5 g (66%) 2-Diazo-pent-4-ensäure-äthylester [K_p = 39–42°C/1 Torr; IR: 2080 cm⁻¹, 1685 cm⁻¹; NMR (in CCl₄) τ = 8,75 (t), 7,0 (d, etwas aufgespalten), 5,8 (q), 4,85 (m), 4,3 (m)].

Eingegangen am 23. Januar 1967 [Z 428]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. N. Rieber
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955); W. Ried u. H. Mengler, Fortschr. chem. Forsch. 5, 1 (1965); E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds. Elsevier Publishing Co., London 1952, Bd. I B, S. 855.

[2] F. Gerhart, U. Schöllkopf u. H. Schumacher, Angew. Chem. 79, 50 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 74 (1967).

[3] P. A. Smith in P. deMayo: Molecular Rearrangements. Interscience Publishers, New York-London 1963, Bd. I, S. 540; W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York-London 1964, S. 120; M. S. Newman u. P. F. Beal, J. Amer. chem. Soc. 72, 5162 (1950).

Bildung von Aminosäuren und Aminosäure-vorstufen aus primitiven Verbindungen bei der Hochtemperatursynthese

Von M. Taube, St. Z. Zdrojewski, K. Samochocka und K. Jezierska^[*]

Bei der Hochtemperatursynthese von Aminosäuren aus Methan, Ammoniak und Wasserdampf fanden wir zahlreiche Zwischenprodukte sowie drei Aminosäuren (Lysin, Tryptophan, β -Alanin), über deren Bildung bisher^[1–3] noch nicht

berichtet wurde. Die besten Ausbeuten an Aminosäuren erhielten wir in einer Strömungsapparatur unter folgenden Bedingungen: Strömungsgeschwindigkeit: 0,5 l CH₄/min, 0,3 l NH₃/min und 0,2 l H₂O/min. Die Verweilzeit der Gase in der Reaktionszone betrug 0,125 sec, zum Erwärmen der Gase von 100 auf 800°C wurden 0,28 sec, zum Abkühlen auf 20°C 0,4 sec benötigt. Die optimale Temperatur der Reaktionszone betrug 1000°C. Bei dieser Temperatur wurde das NH₃ des Reaktionsgemisches zu 95,4% umgesetzt. Bei 900°C sind die Ausbeuten an Aminosäuren sehr niedrig, bei 1150°C wird das Methan in Graphit umgewandelt. Bei 1050°C machen aromatische Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen (vor allem Acetaldehyd und Propionaldehyd) bis zu 1% der gesamten Produkte aus. Der Anteil der Stickstoffverbindungen (Methyl- und Äthylamine, Cyanwasserstoff) liegt bei dieser Temperatur über 10 mol-%. Die Reaktionszone war mit Silicagel (Korndurchmesser 3 bis 6 mm) gefüllt. Die Synthesenprodukte wurden gaschromatographisch, die Aminosäuren durch Hochspannungspapierelektrophorese (50 V/cm) identifiziert.

Die nachgewiesenen Verbindungen sind in der Tabelle aufgeführt.

C, H, N, O-Verbindungen, gaschromatographisch identifiziert (mol-%).

Kohlenwasserstoffe		Sauerstoffverbindungen	
Benzol	0,16–0,58	Acetaldehyd	0,05–0,29
Toluol	0,01–0,02	Propionaldehyd	0,03–0,2
p-, m-, o-Xylol	0,012–0,04	Acrolein	0–0,02
Naphthalin	0,002–0,004	Methanol	0,02–0,11
Äthan	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	Äthanol	0,001–0,14
Propan	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁵	Aceton	0,000–0,03
Cyclobutan	0,02–0,06	Flüchtige Säuren	0,005–0,09
Cyclohexan	0–0,012	Nichtflüchtige Säuren	0,01–0,29
Teerstoffe	0,005–0,02	Kohlenoxid	0,001–0,3
Acetylen	0,13–0,83	Formamid	0–0,09

Stickstoffverbindungen

Cyanwasserstoff	0,07–0,6	Acetonitril	0,03–0,3
Methylamin	0,01–0,6	Propionitril	0,1–0,7
Dimethylamin	0,04–0,5	Acrylnitril	0–0,12
Äthylamin	0,72–0,82	Allylnitril	0–0,02
Diäthylamin	0–0,04		
Anilin	0–0,01		

Aminosäuren (10⁻² mol-%)

Glycin	1,8–12	Lysin	2,3–2,4
α -Alanin	1,3–2,0	Prolin	3,0
β -Alanin	1,9–6,3	Tryptophan	0,08
Serin	0,6–5,3	Phenylalanin	0,1
Glutaminsäure	2,8–6,2	Valin	1,5–3,2
Asparaginsäure	1,0–1,6	Leucin	1,2–2,6
Aminobuttersäure	0,2–2,0		

Eingegangen am 12. Dezember 1966 [Z 407]

[*] Doz. Dr. M. Taube, mgr. St. Z. Zdrojewski,
Dr. K. Samochocka und mgr. K. Jezierska
Uniwersytet Warszawski, Katedra Radiochemii
Warszawa (Polen), Zwirki i Wigury 101

[1] J. Oró, Science (Washington) 153, 1393 (1966).

[2] K. Harada u. S. W. Fox, Nature (London) 201, 335 (1964).

[3] M. Taube, Bericht I.B.J. Nr. 635/C 1965 (poln.).

Eine einfache Synthese von Streptamin und Actinamin

Von F. W. Lichtenhaler, H. Leinert und T. Suami^[*]

Für Streptamin, einen Baustein des Streptomycins und verwandter Antibiotika, sind bisher drei^[1], für Actinamin, einen Bestandteil des Antibiotikums Actinospectacin, eine Synthese entwickelt worden^[2]. Eine einfache Synthese beider Bausteine gelingt ausgehend von *myo*-Inosin in vier- bzw. sechsstufiger Reaktionsfolge.