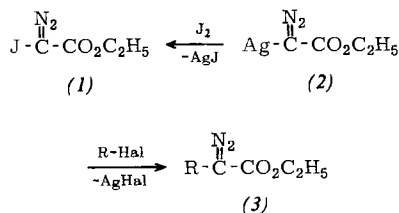


bromiden und -jodiden relativ einfach zu höheren Diazo-carbonsäure-äthylestern (3) gelangt. (2) erhält man aus Diazoessigsäure-äthylester und Silberoxid bei 0°C. Die thermolabile Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden, verrät sich aber durch ihre charakteristische IR-Absorption bei 2040 cm<sup>-1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



Beispielsweise erhielten wir  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -diazopropionsäure-äthylester (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, [K<sub>p</sub> = 95°C/1 Torr (teilweise Zers. zu Zimtsäure-äthylester); IR: 2080 cm<sup>-1</sup>, 1685 cm<sup>-1</sup>; NMR (in CCl<sub>4</sub>),  $\tau$  = 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.

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -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  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-ester ab.

Die Existenz von (2) interessiert auch in theoretischer Hinsicht: Bei der Ag<sub>2</sub>O-katalysierten Wolff-Umlagerung ist die Rolle des Katalysators noch rätselhaft<sup>[3]</sup>. 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<sub>p</sub> = 39–42°C/1 Torr; IR: 2080 cm<sup>-1</sup>, 1685 cm<sup>-1</sup>; NMR (in CCl<sub>4</sub>)  $\tau$  = 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<sup>[\*]</sup>

Bei der Hochtemperatursynthese von Aminosäuren aus Methan, Ammoniak und Wasserdampf fanden wir zahlreiche Zwischenprodukte sowie drei Aminosäuren (Lysin, Tryptophan,  $\beta$ -Alanin), über deren Bildung bisher<sup>[1–3]</sup> noch nicht

berichtet wurde. Die besten Ausbeuten an Aminosäuren erhielten wir in einer Strömungsapparatur unter folgenden Bedingungen: Strömungsgeschwindigkeit: 0,5 l CH<sub>4</sub>/min, 0,3 l NH<sub>3</sub>/min und 0,2 l H<sub>2</sub>O/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 NH<sub>3</sub> 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 <sup>-5</sup> –10 <sup>-3</sup>	Äthanol	0,001–0,14
Propan	10 <sup>-7</sup> –10 <sup>-5</sup>	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<sup>-2</sup> mol-%)

Glycin	1,8–12	Lysin	2,3–2,4
$\alpha$ -Alanin	1,3–2,0	Prolin	3,0
$\beta$ -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).

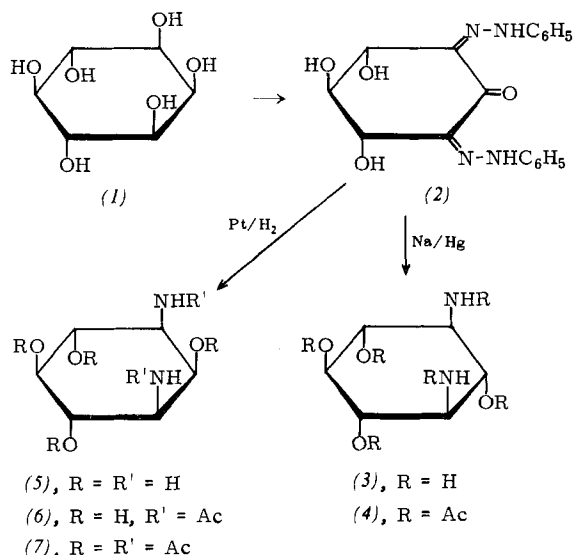
[3] M. Taube, Bericht I.B.J. Nr. 635/C 1965 (poln.).

## Eine einfache Synthese von Streptamin und Actinamin

Von F. W. Lichtenhaler, H. Leinert und T. Suami<sup>[\*]</sup>

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

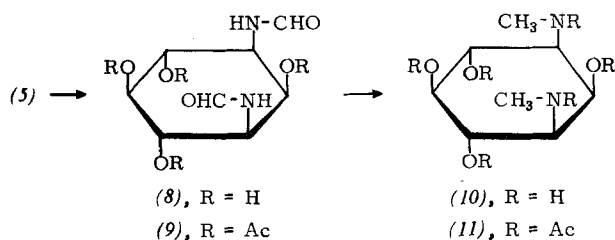
2-Oxo-1,3-bis(phenylhydrazono) - *trans*-4,5,6-cyclohexantriol (2), aus *myo*-Inosit (1) in drei Stufen mit 10-proz. Ausbeute darstellbar<sup>[3]</sup>, liefert bei Reduktion mit Natriumamalgam/Eisessig ein einziges Isomeres, das papier- und dünn-schicht-chromatographisch als Streptamin (3) identifiziert wurde.



Dieses ließ sich zu einem Hexaacetat acetylieren, das – bezogen auf (2) – in 30-proz. Ausbeute isoliert wurde und nach seinem Schmelzverhalten (partielles Schmelzen bei 245–250 °C, danach Wiederverfestigung<sup>[4]</sup>) sowie IR- und NMR-Daten mit authentischem Hexaacetylstreptamin (4) identisch war.

Katalytische Hydrierung von (2) über Platin in 20-proz. methanolischer Essigsäure führt dagegen zu *myo*-Inosa-1,3-diamin (5) (Fp = 230 °C (Zers.)), das als Di-*N*-acetat (6) (Zerspkt. = 310 °C) und Hexaacetat (7) (Fp = 270–271 °C;<sup>[2]</sup> 269 °C) weiter charakterisiert wurde.

Zur Überführung von (5) in das *N,N'*-Dimethyl-Derivat Actinamin (10) erwies sich eine Bis-*N*-formylierung mit Essigsäure-ameisensäure-anhydrid<sup>[5]</sup> zu (8) (Fp = 265 °C) mit anschließender LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Tetraacetates (9) (Fp = 223–224 °C) in Tetrahydrofuran am einfachsten.



Hexaacetyl-actinamin (11), identisch im Schmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum mit dem aus Actinospectacin<sup>[6]</sup> dargestellten, ließ sich so in 23-proz. Ausbeute (bezogen auf (5)) isolieren, während andere zur Bis-*N*-methylierung herangezogene Methoden<sup>[2]</sup> nur Ausbeuten von etwa 8 % liefern.

Eingegangen am 17. Januar 1967 [Z 420]

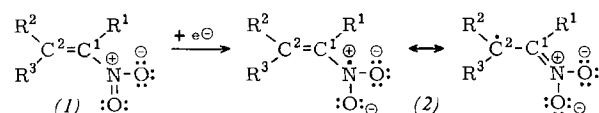
[\*] Doz. Dr. F.W. Lichtenthaler und Dipl.-Ing. H. Leinert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt  
Prof. Dr. T. Suami  
Institut für Angew. Chemie der Keio Universität  
Tokyo, Japan

- [1] M. L. Wolfrom, S. M. Olin u. W. J. Polglase, J. Amer. chem. Soc. 72, 1724 (1950); K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 89, 1152 (1956); T. Suami u. S. Ogawa, Bull. chem. Soc. (Japan) 38, 2026 (1965).  
[2] M. Nakajima, N. Kurihara, A. Hasegawa u. T. Kurokawa, Liebigs Ann. Chem. 689, 243 (1965).  
[3] A. J. Fatiadi u. H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 68 A, 287 (1964).  
[4] R. L. Peck, C. E. Hoffhine jr., E. W. Peel, R. P. Graber, F. W. Holly, R. Mazingo u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 68, 776 (1946).  
[5] C. D. Jurd u. A. S. Roe, J. Amer. chem. Soc. 61, 3355 (1939); F. Haber, Dissertation, Universität Heidelberg, 1955.  
[6] Herrn Dr. P. F. Wiley (Upjohn Co., Kalamazoo, Michigan) danken wir für die Überlassung einer Probe.

## Anionenradikale von 1-Nitroolefinen

Von A. Berndt<sup>[\*]</sup>

Unabhängig von kürzlich erschienenen Arbeiten<sup>[1,2]</sup> über Radikale mit nicht bewiesener<sup>[1]</sup> oder nach unseren Ergebnissen falsch zugeordneter<sup>[2]</sup> Struktur, die aus 1-Nitroalkenen durch Reduktion erhalten wurden, untersuchten wir die elektrolitische Einelektronen-Reduktion<sup>[3]</sup> substituierter 1-Nitroalkene (1) in Acetonitril. Dabei erhielten wir die ersten durch ihre Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren eindeutig als Radikale des Typs (2) charakterisierten Anionenradikale von 1-Nitroolefinen<sup>[4]</sup>. Die Radikale wurden in Acetonitril, welches 10<sup>-3</sup> mol/l (1) und 10<sup>-1</sup> mol/l Tetra(n-propyl)-ammonium-perchlorat als Leitsalz enthielt, an einer Elektrode aus Pt-Blech unmittelbar in der ESR-Zelle erzeugt.



Die Lebensdauer der neuen Radikale beträgt je nach Substituenten wenige Minuten bis einige Std., wobei der Rest R<sup>1</sup> nur von geringem Einfluß ist. Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, die zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beitragen oder durch ihre Raumerfüllung die chemische Reaktivität an C<sup>2</sup> herabsetzen, verlängern die Lebensdauer besonders wirksam. Für die Fälle R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup>=H konnte kein Anionenradikal nachgewiesen werden.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der erstmals dargestellten Nitroalkene (1) und die eindeutig zugeordneten Stickstoff- und Protonen-Kopplungskonstanten a<sub>N</sub> bzw. a<sub>H</sub> der Radikale (2) zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt ein besonders einfaches ESR-Spektrum.

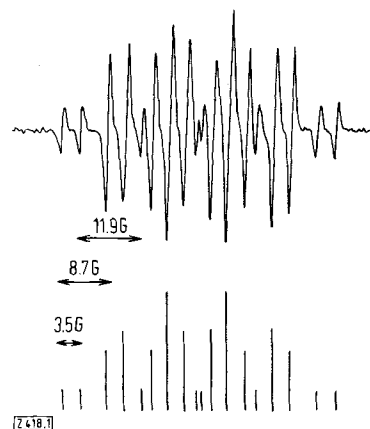


Abb. 1. ESR-Spektrum des Anionenradikals des 2-tert-Butyl-2-methyl-nitroäthylens (2f); darunter rekonstruiertes Spektrum.