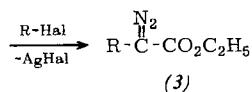
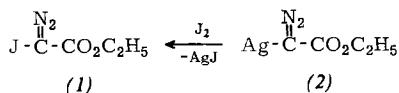


bromiden und -iodiden relativ einfach zu höheren Diazo-carbonsäure-äthylestern (3) gelangt. (2) erhält man aus Diazoessigsäure-äthylester und Silberoxid bei 0°C. Die thermolabile Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden, verrät sich aber durch ihre charakteristische IR-Absorption bei 2040 cm⁻¹ (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) Allyljjodid zu und röhrt 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 Aminosäurevorstufen 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-Xylool	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	Nichtflücht. 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. Lichtenthaler, H. Leinert und T. Suami [*]

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