

Verwendet man ¹⁴CO₂, so sollten die entstehenden Aminosäuren in der Seitenkette und in der Carboxylgruppe markiert sein, falls die Synthese tatsächlich als Strecker-Reaktion verläuft.

Wir verwendeten folgende Gasgemische:

C₂H₂ + NH₃ (1:1, mol/mol)

C₂H₂ + NH₃ + ¹⁴CO₂ (1:1:1)

Die Gasgemische ließen wir durch ein auf 600 °C erhitzen Quarzrohr strömen (500 bis 520 cm³/min, Durchmesser des Rohres 0,8 cm) und fingen sie in Wasser auf. Die Lösung wurde 35 Std. auf 70 °C erhitzt und im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde in 5 N HCl aufgenommen und die Lösung 5 Std. auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurden die entstandenen Aminosäuren durch Hochspannungspapierelektrophorese (50 V/cm) analysiert. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse. In beiden Systemen betrug die Gesamtausbeute an Aminosäuren ca. 1 %, bezogen auf eingesetztes Ammoniak.

C ₂ H ₂ + NH ₃	C ₂ H ₂ + NH ₃ + ¹⁴ CO ₂
Gly β-Ala	Gly β-Ala
Ala β-Phe	Ala β-Phe
Phe Try	Phe Leu
Ser Asp	Ser Val
Thr Lys	Thr Lys
	Arg

Bemerkenswerterweise war keine der erhaltenen Aminosäuren radioaktiv markiert. Auch fanden wir keine radioaktiv markierten Carbonsäuren^[3] und im System C₂H₂ + NH₃ + CO₂ keine Kohlenhydrate. Daraus folgt, daß sich CO₂ an den Reaktionen nicht beteiligt und ein Verlauf nach dem Schema der Strecker-Synthese auszuschließen ist. Dies gilt umso mehr, als wir auch β-Aminosäuren erhielten, die bei der Strecker-Synthese nicht entstehen können.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des International Atomic Energy Agency Kontrakts 562/RB ausgeführt.

Eingegangen am 1. Februar 1968 [Z 753]

[*] Dr. K. Samochocka, Mgr. A. L. Kawczynski und Doc. Dr. M. Taube
Uniwersytet Warszawski, Katedra Radiochemii
Ul. Zwirki i Wigury 101
Warsawa (Polen)

[1] R. Sanchez, J. Ferris u. L. Orgel, Science (Washington) 154, 784 (1966).

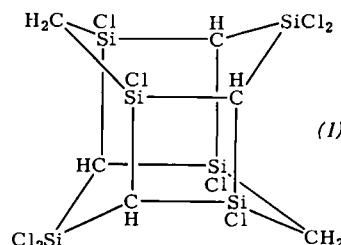
[2] S. Miller, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 (1955).

[3] M. Taube, Z. Zdrojewski, K. Samochocka u. K. Jezierska, Angew. Chem. 79, 239 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 247 (1967); G. Steinman, Science (Washington) 154, 1344 (1966).

Ein Carbosilan Si₆Cl₈C₆H₈ mit Asteran-Struktur

Von G. Fritz, R. Haase und H. Scheer [*]

Aus den Produkten der Pyrolyse von CH₃SiCl₃ wurde das Si₆Cl₈C₆H₈ (1) isoliert. Es entsteht zusammen mit dem 2,2,4,4,6,6,8,8-Octachlor-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (2)^[1]. Im Massenspektrum von (1) liegt das Molekülion mit den niedrigsten Isotopenmassen bei m/e = 527, 67428 (die Formel Si₆Cl₈C₆H₈ ergibt mit den niedrigsten Isotopenengewichten das Molgewicht 532). Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) enthält eine Resonanzlinie bei 94 Hz und eine zweite bei 115 Hz im Flächenverhältnis 1:1, die CH-Protonen zuzuschreiben sind. Si-CH₃-Gruppen können aufgrund der Lage der Signale ausgeschlossen werden. Die Zahl der Protonen in (1) ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch durch Messung einer Mischung bekannter Mengen von (1) und Oktamethylcyclotetrasiloxan und Integration der Protonensignalflächen dieses Gemisches bestimmen. (1) enthält je vier Protonen gleicher Art, die in zwei CH₂- und vier CH-Gruppen vorliegen können. Die acht Cl-Atome in (1) sind nach ihren chemischen Eigenschaften am Silicium gebunden. Die Struktur eines 1,3,3,5,7,9,9,11-Octachlor-1,3,5,7,9,11-hexasilapentacyclo[6.4.0.0^{2,7,10,11,15,10}]dodecans (1) deckt sich mit allen Befunden.



Arbeitsvorschrift:

Wird verdampftes CH₃SiCl₃ mit einer Umlaufpumpe durch ein auf 700 °C erhitzen Quarzrohr gepumpt und das nicht umgesetzte CH₃SiCl₃ im Kreislauf in die Reaktionszone zurückgeführt, so bilden sich Gemische aus zahlreichen Siliciumverbindungen^[2]. In 30 Tagen werden 2 bis 3 Liter Pyrolyseprodukte gebildet. Nach Abdestillieren von Cl₃Si-CH₂-SiCl₃ und (Cl₂Si-CH₂)₃ scheidet sich ein farbloses Kristallgemisch ab, das im wesentlichen aus (2) und (1) besteht. Aus diesem läßt sich (2) mit Diäthyläther herauslösen, (1) ist schwerlöslich in Diäthyläther. Aus der bei etwa 70 °C gesättigten Lösung in CCl₄ kristallisiert (1) beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur in stark lichtbrechenden, weißen Kristallen, die um 210 °C sublimieren (p_{normal}, N₂-Atmosphäre).

Eingegangen am 12. Februar und 15. März 1968 [Z 745]

[*] Prof. Dr. G. Fritz, Dr. R. Haase und Dr. H. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] G. Fritz, R. Haase u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] G. Fritz, D. Habel, D. Kummer u. G. Teichmann, Z. anorg. allg. Chem. 302, 60 (1959); G. Fritz, Angew. Chem. 79, 657 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 677 (1967).

Eine neue Methode zur Einführung der Nitrilgruppe

Von D. vor der Brück, A. Tapia, R. Riechel und H. Plieninger [*]

Beim Umsatz nucleophiler Heterocyclen (XH) mit Äthoxy-carbonylimino-triphenylphosphoran (1)^[1] und BF₃-Äther entstehen, neben Triphenylphosphinoxid, Nitrile mit zum Teil sehr guter Ausbeute.

