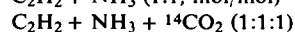
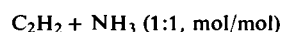


Verwendet man ${}^{14}\text{CO}_2$, so sollten die entstehenden Aminosäuren in der Seitenkette und in der Carboxylgruppe markiert sein, falls die Synthese tatsächlich als Strecker-Reaktion verläuft.

Wir verwendeten folgende Gasgemische:



Die Gasgemische ließen wir durch ein auf 600°C erhitztes Quarzrohr strömen (500 bis $520\text{ cm}^3/\text{min}$, Durchmesser des Rohres $0,8\text{ cm}$) 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.

$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$		$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3 + {}^{14}\text{CO}_2$	
Gly	β -Ala	Gly	β -Ala
Ala	β -Phe	Ala	β -Phe
Phe	Try	Phe	Leu
Ser	Asp	Ser	Val
Thr		Thr	Lys
			Arg

Bemerkenswerterweise war keine der erhaltenen Aminosäuren radioaktiv markiert. Auch fanden wir keine radioaktiv markierten Carbonsäuren^[3] und im System $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ keine Kohlenhydrate. Daraus folgt, daß sich CO_2 an den Reaktionen nicht beteiligt und ein Verlauf nach dem Schema der Strecker-Synthese auszuschließen ist. Dies gilt umsomehr, 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
Warszawa (Polen)

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

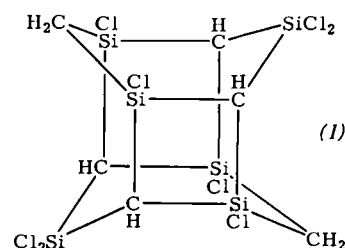
[2] S. Miller, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 (1955).

[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 $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$ mit Asteran-Struktur

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

Aus den Produkten der Pyrolyse von CH_3SiCl_3 wurde das $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$ (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 Moleküllion mit den niedrigsten Isotopenmassen bei $m/e = 527, 67428$ (die Formel $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$ ergibt mit den niedrigsten Isotopengewichten das Molgewicht 532). Das ${}^1\text{H}$ -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. $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppen können aufgrund der Lage der Signale ausgeschlossen werden. Die Zahl der Protonen in (1) ließ sich ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch Messung einer Mischung bekannter Mengen von (1) und Oktamethylcyclotetrasiloxan und Integration der Protonensignalfächen dieses Gemisches bestimmen. (1) enthält je vier Protonen gleicher Art, die in zwei CH_2 - 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}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecans (1) deckt sich mit allen Befunden.



Arbeitsvorschrift:

Wird verdampft CH_3SiCl_3 mit einer Umlaufpumpe durch ein auf 700°C erhitztes Quarzrohr gepumpt und das nicht umgesetzte CH_3SiCl_3 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 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ 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 CCl_4 kristallisiert (1) beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur in stark lichtbrechenden, weißen Kristallen, die um 210°C sublimieren (p_{normal} , N_2 -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. von der Brück, A. Tapia, R. Riechel und H. Plieninger[*]

Beim Umsatz nucleophiler Heterocyclen (XH) mit Äthoxycarbonylimino-triphenylphosphoran (1)^[1] und BF_3 -Äther entstehen, neben Triphenylphosphinoxid, Nitrile mit zum Teil sehr guter Ausbeute.

