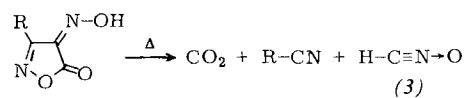
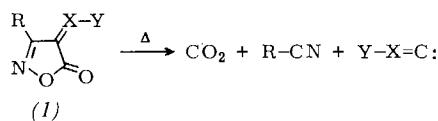


## Neue Knallsäuresynthese [\*\*]

Von Curt Wentrup, Bernd Gerecht und Horst Briebl<sup>[\*]</sup>

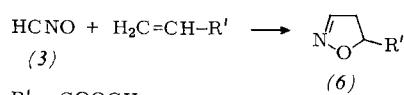
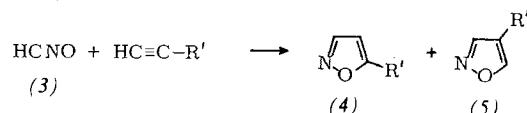
Alle bisher bekannten brauchbaren Synthesemethoden für Knallsäure, HCNO, führen über die stark explosiven Metall-fulminate<sup>[11]</sup>; die Herstellung von Grammengen Knallsäure ist äußerst schwierig. Wir berichten hier über eine ungefährliche und leicht durchzuführende Synthese, die chemisch reine Knallsäure in praktisch quantitativer Ausbeute liefert.

Die neue Methode basiert auf der Blitzpyrolyse 4-substituierter Isoxazol-5(4H)-one (1), durch die wir Acetylene, Isocyanide, Aminoisocyanide und Ketenimine synthetisieren konnten<sup>[2]</sup>. Wir erwarteten, daß die Oxime (2)<sup>[3]</sup> in Analogie zu (1) das unbekannte Molekül HO—NC – ein Tautomer der Knallsäure – ergeben würden. Anstelle von HONC erhielten wir jedoch Knallsäure HCNO (3).



(2a), R = CH<sub>3</sub>  
 (2b), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

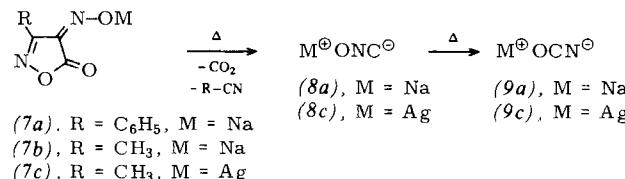
Bei der Zersetzung von (2a) in der Gasphase entstehen zwischen 200 und 800°C nur CO<sub>2</sub>, Acetonitril und HCNO. Die Produkte wurden in flüssigem N<sub>2</sub> aufgefangen; HCNO wurde durch Vergleich seines IR-Spektrums in der Gasphase mit dem von Beck et al.<sup>[4a]</sup> gefundenen Spektrum identifiziert. HCN und HNCO (Isocyanösäure) waren nicht nachweisbar. Die ν<sub>as</sub>(CNO)-Schwingung bei 2190 cm<sup>-1</sup> konnte unmittelbar nach dem Auflösen der kalten (-196°C) Pyrolyseprodukte in CCl<sub>4</sub> beobachtet werden. Bei Raumtemperatur in Lösung verschwand die Absorption in wenigen Sekunden. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur polymerisierte die Knallsäure spontan zur bekannten Mischung von Tri- und Tetrameren<sup>[5]</sup>.



Zur weiteren Identifizierung wurde das Pyrolyseprodukt in der Kühlsalle mit Methylpropiolat und mit Methylacrylat umgesetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur konnten die erwarteten Produkte der 1,3-dipolaren Cycloaddition an HCNO, (4) und (5) bzw. (6), isoliert werden. (4) und (5) entstanden im gleichen Verhältnis (84:16) wie aus anderer erhaltenen Knallsäure<sup>[6]</sup>.

Knallsäure ohne Beimengungen kann besser aus (2b) als aus (2a) bereitet werden. Die bei einer Ofentemperatur von 450°C und einer Sublimationstemperatur von maximal 120°C

erhaltene Mischung von CO<sub>2</sub>, Benzonitril und HCNO wird in flüssigem N<sub>2</sub> aufgefangen. CO<sub>2</sub> wird bei -80°C abgepumpt; danach wird HCNO durch langsames Aufwärmen auf ca. -10°C im Hochvakuum in eine zweite Kühlfalle destilliert. Bei einer Sublimation oberhalb 120°C entstehen nennenswerte Mengen HNCO als Nebenprodukt. HNCO wurde durch sein IR-Spektrum und seine Trimerisierung zu Cyanursäure nachgewiesen.



Die Salze (7) des Oxims (2) explodieren beim schnellen Erhitzen über einer Flamme. Beim Eindampfen von Lösungen zersetzt sich das Salz (7a) gelegentlich nicht-explosiv zu CO<sub>2</sub>, Benzonitril und Natriumcyanat, die IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Dies legt die primäre Zersetzung zu Natriumfulminat (8a) nahe, das thermisch zu (9a) isomerisiert<sup>[4b]</sup>. Trockenes (7b) zerfällt im Vakuum bei 50–55°C (7h) zu einer Mischung von (8a) und (9a), die durch IR-Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden. Reines Silberfulminat (8c) entsteht in quantitativer Ausbeute bei der Zersetzung von trockenem (7c) im Vakuum bei 70–110°C<sup>[7]</sup>.

Arbeitsvorschrift

Knallsäure (3): Die Blitzpyrolyse wird in einem elektrisch beheizten horizontalen Quarzrohr ( $30 \times 2$  cm) bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Torr durchgeführt<sup>[8]</sup>. Man sublimiert 4.0 g (0.03 mol) (2a) innerhalb von 10 h aus einem  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  heißen Gefäß in das auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzte Pyrolyserohr und fängt die Produkte in einer mit flüssigem N<sub>2</sub> gefüllten Kühlfalle auf. Nach Druckausgleich, langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Acetonitrils im Vakuum können 1.3 g (97 %) polymere Knallsäure<sup>[5]</sup> isoliert werden. Nach Reaktion der kalten Pyrolyseprodukte mit 5.4 g (0.06 mol) Methylacrylat, Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen von Acetonitril und überschüssigem Methylacrylat im Vakuum hinterbleiben 4.0 g (99 %) (6),  $K_p = 70^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr (<sup>1</sup>H-NMR siehe [6]).

Silberfulminat (8c): Man erhitzt 106 mg (0.45 mmol) pulverisiertes (7c) 11 h unter Pumpen bei 10 Torr auf 100–110°C und fängt die flüchtigen Produkte ( $\text{CO}_2$  und Acetonitril) in einer Kühlfaile auf. Der feste Rückstand (68 mg, 100 %) besteht aus dem äußerst explosiven Silberfulminat (identifiziert durch IR-Vergleich mit nach  $^{19}\text{F}$  hergestelltem Silberfulminat). Bei dieser Reaktion sind strenge Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

Eingegangen am 27. Februar 1979,  
in geänderter Fassung am 23. März 1979 [Z 222]

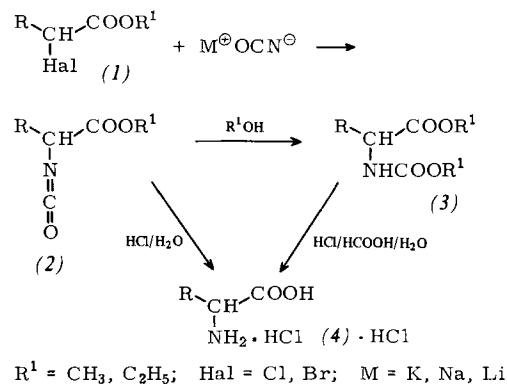
- [1] C. Grundmann, P. Grünager: The Nitrile Oxides. Springer, Berlin 1971, zit. Lit.
  - [2] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976); W. Reichen, C. Wentrup, ibid. 59, 2618 (1976); C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 90, 643 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 609 (1978); C. Wentrup, U. Stutz, H.-J. Wollweber, ibid. 90, 731 (1978) bzw. 17, 688 (1978); C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977).
  - [3] (2a): L. Bouveault, A. Wahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 926 (1905); (2b): L. Claisen, W. Zedel, ibid. 24, 140 (1891).
  - [4] a) W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, R. S. Tobias, Chem. Ber. 104, 533 (1971); b) vgl. W. Beck, ibid. 95, 341 (1962).
  - [5] C. Grundmann, R. K. Bansal, P. S. Osmanski, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 898; C. Grundmann, G. W. Nickel, R. K. Bansal, ibid. 1975, 1029, zit. Lit.

[\*] Prof. Dr. C. Wentrup, cand. chem. B. Gerecht, H. Briehl  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Lahmberg, D-3550 Marburg

[\*\*] Fulminate, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [6] R. Huisgen, M. Christl, Chem. Ber. 106, 3291 (1973).  
[7] Nach vorläufigen Experimenten könnten die bisher unbekannten organischen Fulminate,  $\text{RO}-\text{NC}$ , auf ähnlichem Weg gebildet werden. So entstanden durch Blitzpyrolyse der *O*-Benzyl- und *O*-Phenylderivate von (2a) in geringer Ausbeute Benzylisocyanat bzw. Phenylcyanat (*C. Wentrup, B. Gerecht, D. Lagna, U. Stutz*, unveröffentlicht). Benzylcyanat ist unter diesen Bedingungen nicht isolierbar; es isomerisiert bereits bei Raumtemperatur zu Benzylisocyanat (*K. A. Jensen, A. Holm, J. Wolff-Jensen*, Acta Chem. Scand. 23, 1568 (1969)). Phenylcyanat lagert sich erst bei  $900-1000^\circ\text{C}$  in Phenylisocyanat um (*C. Wentrup, J.-P. Hagenbuch*, unveröffentlicht).

- [8] N. M. Län, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 59, 2068 (1976).  
[9] J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem. 280, 291 (1894).



## Neue Synthese von Aminosäuren aus Halogencarbon-säureestern<sup>\*\*</sup>

Von Franz Effenberger und Karlheinz Drauz<sup>\*</sup>

Professor Hellmut Bredereck zum 75. Geburtstag gewidmet

Chemisch synthetisierte natürliche und unnatürliche  $\alpha$ -Aminosäuren erlangen sowohl in der Medizin als auch zur Aufwertung pflanzlicher Nahrungs- und Futtermittel zunehmende Bedeutung<sup>[1]</sup>.

Die direkte Aminierung von  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren mit wässrigem Ammoniak führt in vielen Fällen unter Mehrfachalkylierung zu sekundären und tertiären Aminoverbindungen. Dies kann durch Zugabe von Ammoniumsalzen oder aufwendiges Arbeiten in flüssigem Ammoniak zwar weitgehend unterbunden werden<sup>[2]</sup>, die Abtrennung der Salzgemische von den ebenfalls als Salze vorliegenden Aminosäuren ist jedoch oft schwierig. – 2,6-Dihalogencarbonsäuren reagieren entgegen früheren Angaben<sup>[3]</sup> auch mit Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumsalzen und Urotropin nicht zu Lysin, sondern überwiegend zu 2-Piperidincarbonsäure.

Wir fanden jetzt, daß Halogencarbonsäureester (1) mit Alkalimetallcyanaten in Gegenwart von Alkoholen mit guten Ausbeuten Aminosäuren (4) ergeben (Tabelle 1). Ähnlich wie bei der Gabriel-Synthese wird eine geschützte Aminofunktion [Isocyanato- bzw. Alkoxy carbonylaminogruppe wie in (2) bzw. (3)] eingeführt – jedoch auf einfacherem und billigerem Weg – deren Schutzgruppe sich außerdem unter mildereren Bedingungen rückstandslos abspalten läßt. Vereinzelt wurde die Umsetzung von Alkalimetallcyanaten mit Alkylhalogeniden und Alkoholen zu Urethanen schon beschrieben<sup>[4]</sup>. Über Umsetzungen mit Halogencarbonsäurederivaten sowie die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Herstellung primärer Amine war jedoch nichts bekannt.

Die aus Monohalogencarbonsäureestern (1) primär entstehenden Isocyanatoester (2) lassen sich isolieren und zu den Aminosäuren hydrolysieren; bei den 2,6-Dihaloghexansäureestern findet unter analogen Bedingungen überwiegend eine durch Cyanat katalysierte Oligomerisierung der nur intermediär entstehenden 2,6-Diisocyanatohexansäureester statt, die durch Zugabe von Alkohol aber weitgehend verhindert werden kann. Die leicht isolierbaren und einfach zu reinigenden Urethane (3) können nahezu quantitativ zu den analysenreinen Aminosäurehydrochloriden (4) · HCl hydrolysiert werden (Tabelle 1).

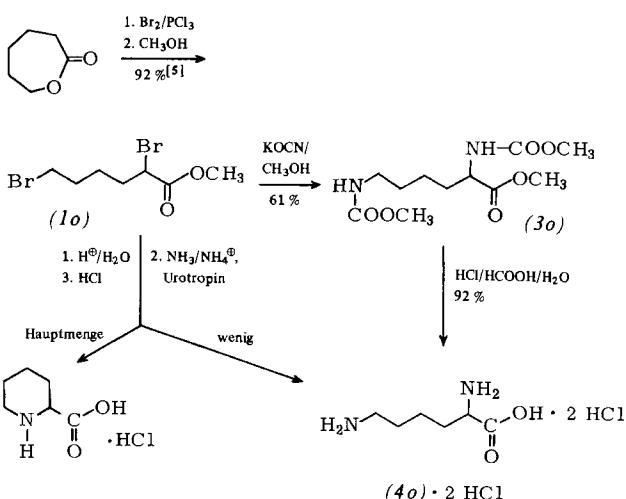
Die überwiegende Bildung der Isocyanate (2) sowie der Einfluß von Lösungsmittel und Art des Kations auf den Reak-

Tabelle 1. Aminosäuren (4) aus Halogencarbonsäurealkylestern (1), X=Halogen, über Urethane (3), X=NHOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (siehe Arbeitsvorschrift).

Molekülgerüst A=COOCH <sub>3</sub>	(1) X	(3) Ausb. [%]	(4) Ausb. [%]	(4) · HCl Ausb. [%]
a XCH <sub>2</sub> —A	Br	64	Glycin	98
b CH <sub>3</sub> —CHX—A	Br	59	Alanin	92
c C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —CHX—A	Br	2.4	Phenylalanin	97
d C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CHX—A [a]	Br	55	2-Amino- buttersäure	92
e X—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —A	Br	67	4-Amino- buttersäure	97
f (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CHX—A	Br	21	Valin	99
g X—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —A	Br	65	5-Aminoval- riansäure	96
h n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —CHX—A	Br	76	Norleucin	97
i	Cl	67		
j [a]	Br	63	Norleucin	94
k i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —CHX—A	Br	66	Leucin	91
l X—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —A	Cl	70	6-Amino- hexansäure	94
m Cl—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CHX—A	Br	61	2-Amino- 6-chlor- hexansäure	90
n X—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CHX—A	Br	47	2,4-Diamino- buttersäure	98 [b]
o X—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CHX—A	Br	61	Lysin	92 [b]

[a] COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt COOCH<sub>3</sub> in (1) und (3); NHOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt NHOOCCH<sub>3</sub> in (3). [b] (4) · 2 HCl.

tionsverlauf sprechen für einen  $S_N2$ -Mechanismus. Diese Annahme erklärt auch die Beobachtung, daß zusätzliche Alkylgruppen am Substitutionszentrum sowie zunehmende sterische Hinderung am benachbarten Kohlenstoffatom die Substitution erschweren oder verhindern und eine Eliminierung begün-



[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. K. Drauz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie innerhalb eines DEGUSSA-Förderungsvorhabens unterstützt (BCT 312). Cand. chem. S. Förster und cand. chem. W. Müller danken wir für experimentelle Mitarbeit.