

beute 9,5 g (86%) farbloses, amorphes (2); $[\alpha]_{589}^{20} = -77.1$ ($c = 1.9$ g/100 ml CH_3OH).

Heptaacetat von (2): 1 g über P_4O_{10} getrocknetes (2) wird mit 2.3 ml wasserfreiem Pyridin und 2.9 ml wasserfreiem Acetanhydrid bei 50 °C 24 h acetyliert. Man gießt die Reaktionsmischung in Eiswasser und knetet das sich abscheidende Öl so lange, bis es fest ist. Das feste Produkt wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute 1.1 g (61%). (Die Mutterlauge enthält ein Hexaacetat, bei dem eine tertiäre Hydroxygruppe nicht acetyliert ist.) $\text{Fp} = 100\text{--}102$ °C; $[\alpha]_{589}^{20} = -61.6$ ($c = 1$ g/100 ml CHCl_3); $R_F = 0.31$ (Fließmittel: Benzol/Aceton 8:2).

(3): Zu einer Lösung von 5,5 g (15 mmol) (2) in 250 ml Wasser werden 15 g (70 mmol) Natriumperiodat gegeben. Die Lösung wird bei gelegentlichem Umschütteln 1/2 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 20 g Natriumhydrogencarbonat ($\text{pH} = 8$) werden die anorganischen Salze abfiltriert und mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum bei 35 °C Badtemperatur so weit eingedampft, bis weitere anorganische Salze auszufallen beginnen. Die farblose Lösung wird fünfmal mit je 100 ml Essigester extrahiert. Der Essigester wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 35 °C Badtemperatur vollständig eingedampft. Das zunächst anfallende Öl kristallisiert beim Anreiben; Ausbeute 1.8 g (78%) (3). Zur Analyse wird das Produkt in sehr wenig kaltem Dioxan gelöst und bis zur Trübung mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Im Kühlschrank kristallisiert (3); $\text{Fp} = 95\text{--}97$ °C; $[\alpha]_{589}^{20} = -267$ ($c = 3$ g/100 ml CH_3OH).

Eingegangen am 27. Februar 1980 [Z 520]

[1] K. Weinges et al., noch unveröffentlicht.

[2] Wir danken der Firma Dr. W. Schwabe, Karlsruhe, für ein Konzentrat mit ca. 18% Catalpol.

[3] Das hydrierte Grundgerüst der Iridoide bezeichnen wir als „Iridan“ und bezeichnen es in Analogie zu den Iridoiden.

Ein neuer Weg zu 4-Amino-buttersäureamid

Von Axel Kleemann, Wolfgang Leuchtenberger, Jürgen Martens und Horst Weigel^[1]

Das Hydrochlorid des 4-Amino-buttersäureamids (3) (Gabamid) ist aufgrund seiner psychotropen Eigenschaften^[1] von großem Interesse. Bei unseren Arbeiten zur Synthese von Derivaten natürlicher und unnatürlicher Aminosäuren^[2] haben wir jetzt eine einfache und ergiebige Synthese für (3) gefunden: Selektive Hydrierung von 3-Cyan-propionsäureamid (2) ergibt in Gegenwart von Chlorwasserstoff das Hydrochlorid (3) in 71% Ausbeute.

Die bekannte^[3] Synthese von (2) durch partielle Verseifung von Bernsteinsäuredinitril ist wegen der schlechten Ausbeute und des kompliziert aufzuarbeitenden Reaktionsgemisches für präparative Zwecke wenig geeignet. Wir suchten deshalb nach einer günstigeren Synthesemöglichkeit für (2) (siehe Tabelle 1) und fanden, daß sich Blausäure in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumcyanid glatt an Acrylamid (1) anlagert.

Unsere Synthese ergibt direkt ein sehr sauberes Produkt (3) (siehe Tabelle 1); unter den in der Arbeitsvorschrift aufgeführten Reaktionsbedingungen entstehen nicht einmal dünnschichtchromatographisch nachweisbare Spuren Butyrolactam^[4].

[*] Dr. A. Kleemann, Dr. W. Leuchtenberger, Dr. J. Martens, H. Weigel
Degussa, Fachbereich Forschung Chemie
Postfach 1345, D-6450 Hanau 1

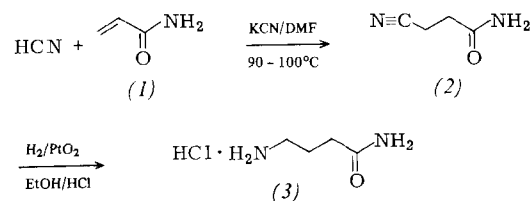


Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten [a] der Verbindungen (2) und (3) [b].

(2)	7.42 (br. s; 1 H, —CO—NH), 6.90 (br. s; 1 H, —CO—NH), 2.55 (t; 2 H, —CH ₂ —C—N), 2.45 (t; 2 H, —CH ₂ CON)
(3)	8.25 (s; 3 H, γ -NH ₃), 7.55 (br. s; 1 H, —CO—NH), 6.83 (br. s; 1 H, —CO—NH), 2.83 (m; 2 H, —CH ₂ —), 2.22 (m; 2 H, —CH ₂ —), 1.90 (m; 2 H, —CH ₂ —)

[a] 60-MHz-Spektren in $[\text{D}_6]\text{-DMSO}/\text{CDCl}_3$ mit TMS als internem Standard; δ -Werte. [b] (2) und (3) ergaben korrekte Elementaranalysen.

Arbeitsvorschrift

(2): Eine Lösung aus 71,0 g (1 mol) Acrylamid (1), 100 ml Dimethylformamid und 27,0 g (1 mol) Blausäure wird in 1–1,5 h zu einer auf 90 °C erwärmten Suspension von 1,5 g Kaliumcyanid in 50 ml Dimethylformamid getropft. Die Umsetzung ist exotherm. Die Reaktionstemperatur wird auf 90–100 °C gehalten. Nach 30 min bei 95 °C gibt man 3 ml Essigsäure hinzu und engt bei 20–30 mbar ein, bis ein Rückstand von 140 g verbleibt. Bei Zugabe von 200 ml Toluol und anschließendem Abkühlen auf 20 °C erhält man 89,1 g (91%) (2) als braunes Kristallinat. Nach Umkristallisieren aus Essigester verbleiben 72,6 g (74%) reines (2), $\text{Fp} = 92\text{--}95$ °C (94 °C^[3]).

(3): In einen 500 ml-Hastelloy-Rührautoklaven, der 275 ml Ethanol mit 8 g Chlorwasserstoff enthält, werden 19,6 g (0,2 mol) (2) sowie 1,5 g PtO_2 gegeben. (2) löst sich auf. Man spült mit Stickstoff und hydriert dann bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar. Die Reaktionslösung wird bei 33 ± 3 °C gehalten. Die Wasserstoffaufnahme beginnt sofort und ist nach 2 h beendet. (3) fällt während der Hydrierung aus. Nach Abkühlen auf 10–15 °C wird das Gemisch aus (3) und dem Katalysator abfiltriert; (3) wird aus dem Filterkuchen mit 100 ml heißem Methanol herausgewaschen. Die methanolische Lösung von (3) wird im Wasserstrahlvakuum auf 40 ml eingengt und mit 100 ml Essigester verrührt. Bei 20 °C wird (3) (73%, $\text{Fp} = 137\text{--}139$ °C) als farbloses Kristallinat erhalten.

Eingegangen am 28. Februar 1980 [Z 521]

[1] V. M. Kopelevich, Usp. Khim. 48, 1273 (1979).

[2] A. Kleemann, B. Lehmann, J. Martens, Angew. Chem. 91, 858 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 797 (1979).

[3] C. Berther, Chem. Ber. 92, 2616 (1959).

[4] Bei der Hydrierung von (2) bei 80 °C mit Raney-Nickel als Katalysator entsteht nach [3] in 84,7% Ausbeute Butyrolactam. (3) konnte nach [3] ausdrücklich nicht einmal in Spuren erhalten oder nachgewiesen werden.

Optisch aktives Chalcogran

(2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan)^[**]

Von Hartmut Redlich und Wütko Francke^[*]

Chalcogran (6) ist das Aggregationspheromon des Fichtenborkenkäfers *Pityogenes chalcographus* (L.)^[1]. Derartige Spiroketale haben als leichtflüchtige Kommunikationssubstanzen bei vielen Insektenarten eine lebenswichtige Funk-

[*] Dr. H. Redlich, Dr. W. Francke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Offenkettige Zuckerdithioacetale als Bausteine für Naturstoffsynthesen. 1. Mitteilung.