

dampft. Beim Zugeben von Eiswasser erhält man 1.6 g (72% d. Th.) *XXIIIb*, Schmp. 210 bis 212° bzw. 217—218° nach dem Trocknen bei 78° i. Hochvak., $[\alpha]_D$: -9.4° ($c = 3.5$, in Chlf.), Lit.^{4a)}: Schmp. 218—219°, $[\alpha]_D$: -9.5° (in Chlf.).

β -Benzyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosaminid (XXIIb): Die Lösung von 0.5 g (1 mMol) *XVIIb* in wenig Aceton wird mit 0.1 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, wobei das *Hydrochlorid* von *XXIIb* in Nadeln ausfällt. Die Fällung wird durch Zusatz von Äther vervollständigt. Ausb. 0.41 g (95% d. Th.), Schmp. 231—232°, $[\alpha]_D$: -14.5° ($c = 2$, in Methanol).

$C_{19}H_{25}NO_8 \cdot HCl$ (431.9) Ber. Cl 8.21 N 3.24 Gef. Cl 8.05 N 3.15

BURCHARD FRANCK

Umsetzungen mit thermisch erzeugten Radikalen, I

Synthese von Aminosäuregemischen aus Methanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. Oktober 1959)

Umsetzung eines Dampfgemisches aus 200 ccm Methanol und wäbr. Ammoniak an einer 10000-Volt-Funkenstrecke ergab neben anderen Verbindungen 2.73 g Aminosäuren. Die aus Methanol, Methan und Isooctan entsprechend dargestellten Aminosäuregemische waren, wie die papierchromatographische Untersuchung zeigte, nahezu identisch. Man kann daraus schließen, daß die drei Kohlenstoffverbindungen vorwiegend zu denselben C_1 -Radikalen abgebaut werden, von denen die Bildung der Aminosäuren ihren Ausgang nimmt. Im Einklang damit ließen sich unter den entstandenen flüchtigen Basen und Säuren neben Ameisensäure und Methylamin keine höheren Homologen nachweisen. Methanol ergab wesentlich bessere Ausbeuten an Aminosäuren und anderen Reaktionsprodukten als Methan und Isooctan.

In Verbindung mit wirksamen Abschreckmethoden bieten thermisch erzeugte Radikale wertvolle Synthesemöglichkeiten, deren Entwicklung noch in den Anfängen steht. Kürzlich haben D. D. COFFMAN und Mitarbb.¹⁾ von DU PONT DE NEMOURS Synthesen mit OH-Radikalen beschrieben, die sie mit dünnen Strahlen einer wäbr. Lösung der umzusetzenden Verbindung aus Knallgasflammen „extrahierten“. Dies veranlaßt uns, über unsere Syntheseveruche mit thermisch erzeugten Radikalen aus einer Hochspannungs-Funkenstrecke zu berichten.

Für die Versuche wurde eine einfache Rückflußapparatur verwendet, bei der sich zwischen Siedekolben und Rückflußkühler ein kugelförmiger Entladungsraum mit zwei Wolframelektroden für die Funkenstrecke befindet. Um Luftsauerstoff auszuscheiden, ist die Apparatur mit einem Quecksilber-Überdruckventil verschlossen. Zur Durchführung der Reaktion wird eine wäbr. Lösung der wasserdampfgefährlichen

¹⁾ C. S. CLEAVER, L. G. BLOSSER und D. D. COFFMAN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1120 [1959]

Ausgangsverbindungen in der wasserstoffgefüllten Apparatur zum Sieden erhitzt und die mit 10000 Volt betriebene Funkenstrecke eingeschaltet. Im selbsttätigen Kreislauf werden dann die flüchtigen Ausgangs- und Zwischenprodukte zusammen mit Wasserdampf immer wieder der Radikale erzeugenden Hochspannungs-Funkenstrecke zugeführt, bis alles in schwerflüchtige Endprodukte oder nicht kondensierbare, gasförmige Spaltprodukte übergeführt ist, die durch das Überdruckventil entweichen. Dabei ist ein größerer Anteil an schwerflüchtigen Reaktionsprodukten dann zu erwarten, wenn stickstoffhaltige Reaktionsteilnehmer die Bildung von Salzen oder amphoteren Verbindungen ermöglichen.

Die im Strom eines Dampfgemisches brennende Hochspannungs-Funkenstrecke erscheint als Radikalerzeuger für präparative Synthesen aus folgenden Gründen besonders gut geeignet:

1. Da die Entladungsfunken kurzzeitig, an immer wechselnden Stellen der Elektroden spitzen auftreten und wenig Wärme entwickeln, werden die innerhalb von etwa 10^{-3} Sek. gebildeten reaktionsfähigen Umsetzungsprodukte der Radikale sehr schnell abgeschreckt.

2. Die Radikale brauchen keine Phasengrenzfläche zu durchdringen.

3. Die Synthesen können bei Abwesenheit von Sauerstoff ausgeführt werden.

Ein Vorteil gegenüber der Methode von D. D. COFFMAN dürfte auch darin bestehen, daß die Radikale direkt aus Molekülen der dampfförmigen Reaktionspartner gebildet werden. Bei der Umsetzung wäßr. Lösungen an Knallgasflammen entstehen die an der Synthese beteiligten Radikale erst sekundär durch Einwirkung von OH-Radikalen der Flamme auf die Reaktionspartner, wodurch sich höhere Radikalverluste ergeben.

Eingehende Untersuchungen liegen über die Umsetzung flüssiger Kohlenwasserstoffe an dem mit geringerer Spannung betriebenen elektrischen Lichtbogen vor, den man zur Wärmeableitung in der Flüssigkeit brennen läßt²⁻⁴⁾. Bei diesem Verfahren wurden nur gasförmige Reaktionsprodukte isoliert. Die zur Bildung komplizierter aufgebauter Verbindungen geeigneten Bedingungen der Hochspannungs-Funkenstrecke benutzte S. L. MILLER^{5,6)} für die Umsetzung eines Gemisches aus Methan, Wasserstoff, Ammoniak und Wasserdampf und erhielt neben anderen Produkten in geringer Ausbeute ein Aminosäuregemisch, aus welchem *Glycin*, *Alanin*, *Sarkosin*, *α -Amino-buttersäure* und *α -Amino-isobuttersäure* isoliert werden konnten. Ihre Bildung erfolgt vermutlich, der Streckerschen Synthese entsprechend, durch Kondensation von Aldehyden mit HCN und NH₃.

Es interessierte, in Anlehnung an diesen Versuch zunächst die Hochspannungs-Funkenstrecke auf Dampfgemische von wäßr. Ammoniak sowie verschiedenen flüssigen organischen Verbindungen einwirken zu lassen und festzustellen, ob auch dabei das von S. L. MILLER aus Methan dargestellte und eingehend charakterisierte Aminosäuregemisch in möglicherweise besserer Ausbeute entsteht. Zuerst wurde 10-proz.

²⁾ F. FISCHER, K. PETERS und K. WINZER, Brennstoff-Chem. 16, 421 [1935].

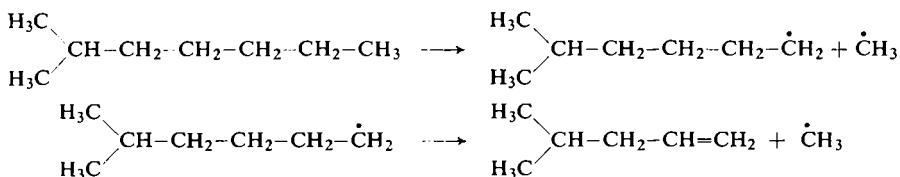
³⁾ H. KROEPFELIN und P. KLENCZ, Angew. Chem. 66, 258 [1954].

⁴⁾ H. KROEPFELIN, Chemie-Ing.-Techn. 28, 595 [1956].

⁵⁾ S. L. MILLER, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 23, 480 [1957].

⁶⁾ S. L. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 [1955].

wäßr. Ammoniak und Isooctan verwendet, das beim Siedepunkt der Ammoniaklösung einen geeigneten Partialdruck besitzt. Da größere, aliphatische Radikale, wie sie aus Isooctan zunächst entstehen, unbeständig sind und unter Spaltung in Olefin und CH_3 -Radikal zerfallen⁷⁾, war anzunehmen, daß die mit Isooctan als Ausgangsverbindung erhaltenen Reaktionsprodukte denen des Methans, die S. L. MILLER erhielt, entsprechen würden.



Gegenüber Methan bietet Isooctan den präparativen Vorteil, daß sich, weil es flüssig ist, in der beschriebenen Apparatur größere Mengen davon umsetzen lassen. Für den Vergleich der Aminosäuregemische wurde auch ein Versuch mit dem von S. L. MILLER^{5,6)} benutzten Methan/Ammoniak/Wasserstoff/Wasserdampf-Gemisch durchgeführt. Zur Aufarbeitung der bei diesem und den weiteren Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden die wasserdampflichten Bestandteile abdestilliert und diese durch Destillation nach Ansäuern bzw. Alkalisieren in Basen, Säuren und Neutralstoffe aufgeteilt. Jeweils aus einem Anteil des Destillates mit den flüchtigen Neutralstoffen fällte man Aldehyde und Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, bestimmte in der restlichen Destillatmenge die nach Chromsäureoxydation gebildeten Ketone durch Hydrazonfällung und die entstandenen Carbonsäuren als Natriumsalze. Mit dem schwerflüchtigen Anteil wurde eine Fraktionierung in Aminosäuren, Carbonsäuren und Neutralstoffe an Ionenaustauschern durchgeführt (s. Versuchsteil).

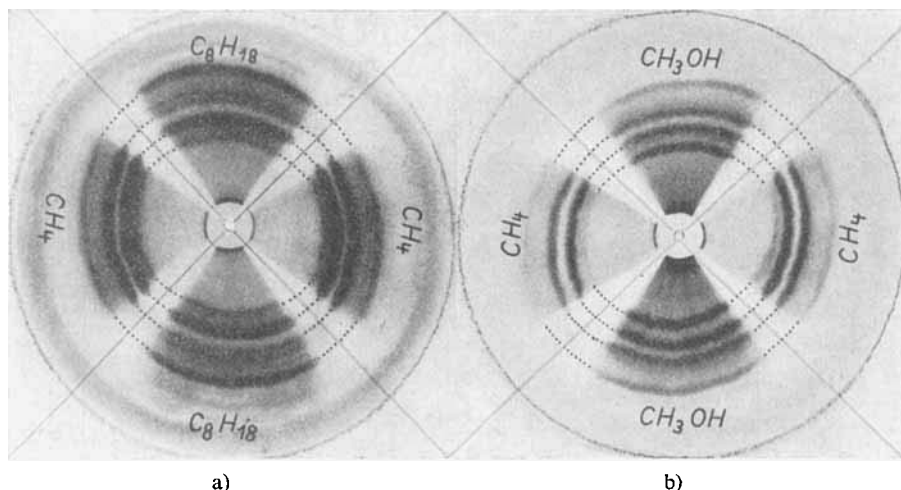
Das in Tab. 1 zusammengefaßte Aufarbeitungsergebnis zeigt, daß mit Isooctan/wäßr. Ammoniak etwa dieselben Mengen an Reaktionsprodukten wie bei der Umsetzung von Methan, wäßr. Ammoniak und Wasserstoff, jedoch schon nach mehr als

Tab. 1. Ausbeute an Reaktionsprodukten in g

Ausgangs- verbindungen	CH_4 , H_2 , wäßr. NH_3	CH_3OH , wäßr. NH_3	Isooctan, wäßr. NH_3	Isooctan, Wasser
Reaktionsdauer (Std.)	190	24	22	4
A. Schwerflüchtige Reaktionsprodukte				
1) Aminosäuren, Basen	0.0796	2.73	0.1275	—
2) Säuren	0.263	0.745	0.1945	—
3) Neutralstoffe	0.151	2.22	0.0977	0.0168
B. Mit Wasserdampf flüchtige Reaktionsprodukte				
1) Säuren	0.105	0.418	0.085	0.115
2) Basen	0.0137	0.017	0.0045	—
3) Aldehyde, Ketone	—	1.21 (CH_2O)	—	—
4) Sek. Alkohole	—	—	—	—
5) Prim. Alkohole (Best. als Na-Salz d. nach CrO_3 -Oxy- dation erhaltenen Säure)	0.0785	4.46	0.028	0.051

⁷⁾ F. O. RICE, J. Amer. chem. Soc. 53, 1959 [1931].

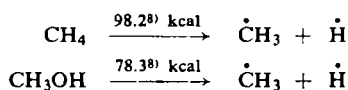
achtmal kürzerer Reaktionszeit isoliert werden konnten. Im Papierchromatogramm stimmen die Aminosäuregemische beider Reaktionen in ihren Hauptkomponenten überein, wenn man von einer Aufspaltung der dritten Hauptzone des aus Isooctan erhaltenen Gemisches absieht (Abbild. 1a). Tatsächlich erscheint also die Annahme bestätigt, daß Methan und höhere Kohlenwasserstoffe mit Ammoniak in gleicher Weise über C_1 -Radikale an der Funkenstrecke umgesetzt werden und ähnliche Aminosäuregemische liefern. Dementsprechend enthielten die Fraktionen flüchtiger Basen und Säuren von beiden Reaktionen nur Methylamin bzw. Ameisensäure, deren Bildung von C_1 -Radikalen abzuleiten ist.



Abbild. 1. Papierchromatographischer Vergleich der aus Isooctan/wässr. Ammoniak (a) sowie Methanol/wässr. Ammoniak (b) an der Hochspannungs-Funkenstrecke erhaltenen Aminosäuregemische mit den nach S. L. MILLER^{5,6)} aus Methan, wässr. Ammoniak und Wasserstoff gebildeten Aminosäuren

Bei der in einem weiteren Versuch durchgeführten Umsetzung von 300 ccm Wasser und 50 ccm Isooctan ohne Ammoniakzusatz verschwand die Isooctanschicht innerhalb von 2 Stdn. unter Entwicklung nicht kondensierbarer Gase. Die Ausbeute an schwerflüchtigen Endprodukten war bei diesem Versuch 36mal geringer als bei Anwesenheit von Ammoniak (Tab. 1).

Schließlich wurde ein Dampfgemisch aus Methanol und 22-proz. wässr. Ammoniak während 24 Stdn. an der Funkenstrecke umgesetzt. Methanol, das durch thermische Spaltung an der C—O-Bindung mit 20 kcal geringerem Energieaufwand als Kohlenwasserstoffe $\dot{C}H_3$ -Radikale bilden kann, sollte besser für eine über $\dot{C}H_3$ -Radikale verlaufende Bildung von Aminosäuren geeignet sein:



⁸⁾ K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2140 [1948].

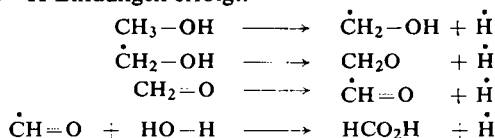
Das entstehende Aminosäuregemisch müßte dabei ähnliche Zusammensetzung wie das aus Methan gebildete haben. Wir erhielten nach Fraktionierung und Reinigung an *Dowex 50* 2.73 g Aminosäuregemisch, somit mehr als das 20fache der mit Methan bzw. Isooctan in derselben Apparatur ausgeführten Reaktionen. Im Papierchromatogramm stimmen die Hauptzonen mit denen des aus Methan dargestellten Aminosäuregemisches überein (Abbild. 1b). Die in Tab. 1 aufgeführten Ausbeuten an weiteren Reaktionsprodukten sind ebenfalls ein Vielfaches der bei den vorhergehenden Versuchen erzielten Mengen. Zur Beurteilung des präparativen Wertes der ausgeführten Reaktionen ist es angebracht, die Ausbeute nicht auf den eingesetzten Kohlenwasserstoff oder Alkohol zu beziehen, sondern die bei ähnlicher Reaktionsdauer und elektrischer Leistung in derselben Apparatur gebildeten Mengen zu vergleichen. Dann erweist sich Methanol gegenüber Kohlenwasserstoffen wie Methan und Isooctan als ein wesentlich besseres Ausgangsmaterial zur thermischen Totalsynthese von Aminosäuren (vgl. Tab. 1). Aufschlußreich für den Ablauf dieser Reaktionen ist es, die auf 1 Mol eingesetzter Kohlenstoffverbindung bezogenen Mengen an schwerflüchtigen Reaktionsprodukten miteinander zu vergleichen (Tab. 2).

Tab. 2. Ausbeute an Reaktionsprodukten in g/Mol eingesetzter Kohlenstoffverbindung

Ausgangs- verbindungen	CH ₄ , H ₂ , wäßr. NH ₃	CH ₃ OH, wäßr. NH ₃	Isooctan, wäßr. NH ₃
<i>Schwerflüchtige Reaktionsprodukte</i>			
Aminosäuren, Basen	0.339	0.415	0.552
Säuren	1.12	0.631	0.151
Neutralstoffe	0.643	0.317	0.448

Dabei zeigt sich, daß pro Mol Methanol, Isooctan und Methan vergleichbare Mengen an Aminosäuren entstehen und daß die Isooctanmolekel trotz ihrer größeren C-Atomzahl offenbar kaum mehr von den zur Aminosäuresynthese benötigten C₁-Radikalen liefert als Methanol. Nimmt man an, daß aus zwei Moll. Methanol ein Glycin-Mol. entsteht, so beträgt die auf Glycin berechnete Ausbeute an Aminosäuregemisch bei der Umsetzung von Methanol mit wäßr. Ammoniak an der Funkenstrecke 1.47% d. Th. Für die Umsetzung von Methan ergibt sich in entsprechender Weise eine Aminosäureausbeute von 0.91% d. Th.

Im Gegensatz zu Methan und Isooctan lieferte die Umsetzung des Methanols merkliche Mengen Formaldehyd, die als 2.4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt wurden, neben relativ viel Ameisensäure (Tab. 1). Das Auftreten dieser in Wasserstoffatmosphäre gebildeten Dehydrierungsprodukte zeigt an, daß beim Methanol neben Spaltung an der C—O-Bindung auch thermische Radikaldissoziation an den schwerer spaltbaren C—H-Bindungen erfolgt.



Die gefundene Formaldehydausbeute von 0.81% d. Th. ist sicher zu niedrig, weil die Lösung vor der Ausbeutebestimmung mehrmals i. Vak. destilliert worden war.

Außerdem konnte nach beendeter Reaktion nur noch der Formaldehyd vorhanden sein, der nach Verbrauch des ursprünglich im Reaktionsgemisch enthaltenen Ammoniaks entstanden war. Die hier beobachtete thermische Methanoldehydrierung in reduzierender Atmosphäre läßt vermuten, daß Formaldehyd und Ameisensäure Vorstufen der aus Methanol gebildeten Reaktionsprodukte sind.

Für großzügige Förderung bin ich der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FARBENFABRIKEN BAYER, WERK ELBERFELD, zu besonderem Dank verpflichtet. Fräulein INGRID KOSEGARTEN danke ich für geschickte experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Entladungsapparatur: Die Funkenstrecke wurde mit 10000 Volt Wechselspannung zwischen Wolframelektroden von 1 cm Spitzenabstand in einer 4-l-Glaskugel erzeugt, wobei die Leistung im Primärstromkreis während der Versuche etwa 50 Watt betrug. Als Spannungsquelle diente ein 30000 Volt Röntgen-Hochspannungstransformator mit vorgeschaltetem Regeltrafo. Das Entladungsgefäß war unten mit einem 1-l-Kolben verbunden, der sich in einem elektrisch beheizten Ölbadthermostaten befand und das wäßr. Reaktionsgemisch sowie einige Siedesteinchen enthielt. Oben war das Entladungsgefäß mit Rückflußkühler, Gaszuleitungsstutzen, Quecksilbermanometer und Überdruckventil versehen. Zur Ausführung einer Reaktion gab man Lösungen oder flüssige Ausgangsprodukte in den Siedekolben, evakuierte an der Wasserstrahlpumpe, ließ Wasserstoff einströmen und wiederholte Evakuieren und Wasserstofffüllung noch zweimal. Wenn Gase umgesetzt werden sollten, evakuierte man die Apparatur erneut und ließ die betreffenden Gase aus 4-l-Pipetten einströmen, bis das Quecksilbermanometer den jeweils gewünschten Partialdruck anzeigte. Zur Sicherung gegen Knallgasexplosionen durch unbeabsichtigt in die Apparatur eingedrungene Luft wurde die Funkenstrecke nach jeder neuen Füllung von außerhalb des Versuchsraumes eingeschaltet.

Ansätze

a) *Isooctan, wäßr. Ammoniak:* Der Siedekolben der Entladungsapparatur wurde mit 300 ccm 10-proz. wäßr. Ammoniak und 50 ccm reinem Isooctan beschickt, der Gasraum mit Wasserstoff bis auf Atmosphärendruck gefüllt, die Funkenstrecke eingeschaltet und das Gemisch bei 160° Badtemperatur zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. war die Isooctanschicht verschwunden. Während dieser Zeit und auch späterhin entwichen größere Gasmengen von NH_3 - und HCN -Geruch durch das Überdruckventil. Die blaue Funkenstrecke wurde dabei allmählich violett. Nach 22 Stdn. wurde die Reaktion beendet. 260 ccm klare, braune Lösung von schwachem, seifenartigem Geruch. p_H 6.5. Die Wolframelektroden waren im unteren Teil mit einer 1 mm dicken, festen Rußschicht bedeckt.

b) *Isooctan, Wasser:* Diese Reaktion wurde mit 300 ccm Wasser und 50 ccm Isooctan in der wasserstoffgefüllten Apparatur während 4 Stdn. ausgeführt. Die Isooctanschicht verschwand innerhalb von 2 Stdn. unter kräftiger Gasentwicklung von schwachem Olefingeruch, wobei die Funkenstrecke anfangs blau und dann rotviolett brannte. 280 ccm klare, farblose Lösung. p_H 6.0. Die Apparatur enthielt rotbraune Rückstände, die sich vorwiegend an der Innenwand der Entladungskugel abgeschieden hatten, teilweise in Benzol löslich waren und sehr wenig in Methanol sowie Cyclohexan. An den Wolframelektroden hatten sich 100 mg krustenförmiger Ruß niedergeschlagen.

c) *Methanol, wäßr. Ammoniak:* Nach 24 Stdn. Reaktionsdauer mit je 200 ccm Methanol und 22-proz. wäßr. Ammoniak (Sdp. 46°) in der wasserstoffgefüllten Entladungsapparatur

wurden 196 ccm klare, tief rotbraun gefärbte Lösung vom p_H 6 erhalten. Um die Lösung siedend zu halten, mußte die Ölbadtemperatur während der ersten 10 Stdn. von 80 auf 180° erhöht werden. Bei dieser Reaktion hielt die Gasentwicklung aus dem Überdruckventil bis zum Schluß unvermindert an, wobei anfangs NH_3 - und HCN -, zum Schluß nur noch schwacher Olefingeruch wahrnehmbar war. Die Funkenstrecke zeigte dieselbe Farbänderung wie bei den vorhergehenden Reaktionen.

d) *Methan, Wasserstoff, wäßr. Ammoniak*: Diese Reaktion wurde in Anlehnung an S. L. MILLER^{5,6)} ausgeführt. In die mit 400 ccm Wasser gefüllte, wasserstoffgespülte und wieder evakuierte Entladungsapparatur gab man nacheinander 100 Torr Wasserstoff, 200 Torr Methan und 200 Torr Ammoniak, brachte das im Siedekolben befindliche Wasser zum Kochen und schaltete die Funkenstrecke ein. Dabei stieg der Druck innerhalb 1 Stde. bis zur Gasentwicklung durch das Überdruckventil an. Nach 24, 71 und 147 Stdn. unterbrach man die Reaktion, evakuierte die Apparatur nach dem Abkühlen, erneuerte die Gasfüllung und benedete den Versuch nach insgesamt 7 Tagen, 22 Stdn. 280 ccm klare, orange gefärbte Lösung vom p_H 5.4.

Aufarbeitung

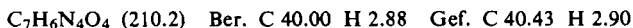
a) *Abtrennung und Fraktionierung der wasserdampfgefährlichen Reaktionsprodukte*: Die Reaktionslösungen (200–300 ccm) wurden jeweils bei 90° i. reduz. Vak. unter Zusatz von 1 Tr. Silicon-Antischaummittel auf 20 ccm eingedampft, mit 100 ccm Wasser versetzt, wieder auf 20 ccm eingedampft, der Destillationsrückstand vom Silicon-Antischaummittel dekantiert und auf dem Dampfbad zur Trockne eingedunstet (A). Um die flüchtigen Reaktionsprodukte aufzutrennen, vereinigte man die beiden Destillate, stellte mit 2 *n* NaOH auf p_H 8.5 ein und dampfte bei 90° i. reduz. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand (B 1), der die Natriumsalze der flüchtigen Säuren enthielt, wurde i. Vak. über KOH getrocknet. Zur Isolierung der flüchtigen Basen säuerte man das Destillat mit 2 *n* HCl auf p_H 2 an, dampfte bei 90° ein und trocknete den Rückstand (B'2), der die Hydrochloride der flüchtigen Basen enthielt. Die Ausbeuten an B 1 und B 2 der vier Reaktionsansätze zeigt Tab. 1.

b) *Fraktionierung der schwerflüchtigen Reaktionsprodukte an Ionenaustauschern*: Es wurden die Rückstände A von Reaktion 1 und 4 sowie 600 mg Rückstand A von Reaktion 3 aufgetrennt. Rückstand A von Reaktion 2 wurde seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht. Die filtrierten Lösungen von Rückstand A (610, 600 bzw. 808 mg) in jeweils 50 ccm Wasser ließ man zur Abtrennung von Aminosäuren und Basen innerhalb von 4 Stdn. (5 Austauschervol./Stde.) durch eine Säule (2.2×7 cm) aus 30 ccm Dowex 50 (H^+ -Form) fließen und wusch mit 200 ccm Wasser bei gleicher Durchlaufgeschwindigkeit bis zur neutralen Reaktion des Eluates nach. Die Austauschersäule wurde hierauf mit 250 ccm 2 *n* wäßr. NH_3 eluiert, das Eluat bei 90° eingedampft und der Rückstand (A 1) getrocknet. Um die Carbonsäuren abzutrennen, gab man Filtrat und Waschflüssigkeit (250 ccm) auf eine Säule (1.4×18 cm) von 25 ccm Amberlite IR4B (OH^- -Form), wusch mit 100 ccm Wasser nach, dampfte bei 90° ein und trocknete den Rückstand (A 3), der die schwerflüchtigen Neutralstoffe enthielt i. Vak. Eluieren der Amberlite-Säule mit 250 ccm 2 *n* wäßr. NH_3 und Eindampfen der Eluate bei 90° ergab den Rückstand A 2, die Carbonsäuren als Ammoniumsalze enthaltend. Ausbeuten A 1, A 2 und A 3 s. Tab. 1.

Untersuchung der wasserdampfgefährlichen Neutralfraktionen

a) *Prüfung auf Aldehyde und Ketone*: Je $\frac{1}{100}$ (2–6 ccm) des Destillates (s. o.), das die flüchtigen Neutralstoffe enthielt, wurde mit 2 ccm einer Lösung von 0.5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 40 ccm *n* HCl 1 Min. gekocht. Nur mit dem Destillat von Reaktion 3 (Methanol,

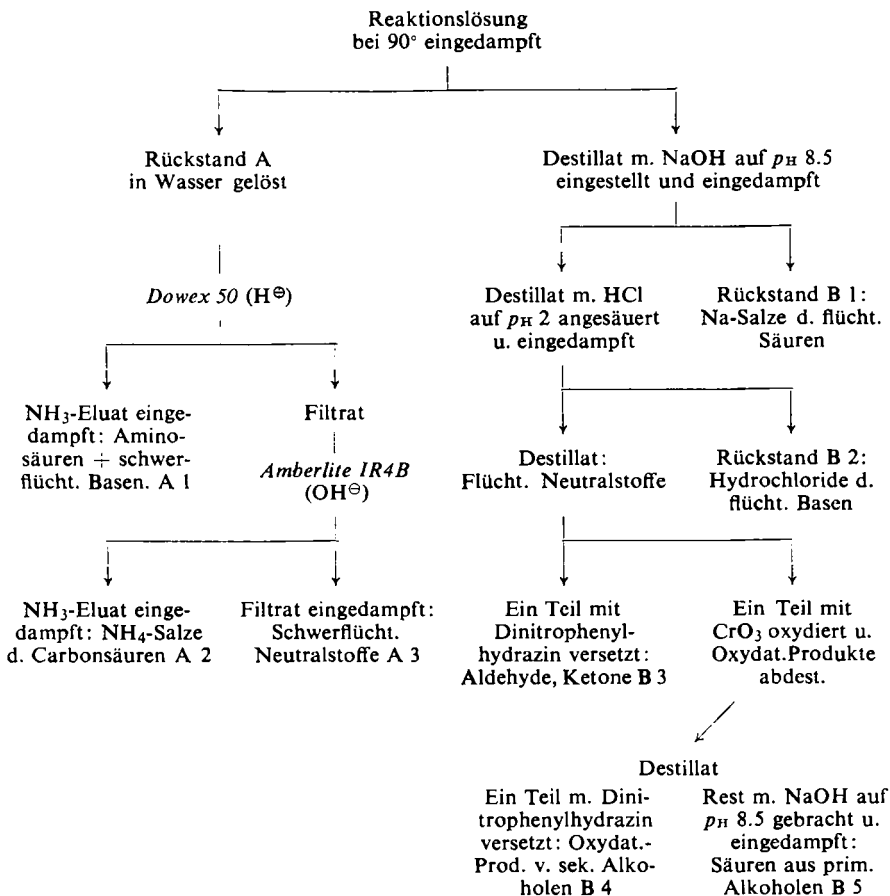
wäßr. Ammoniak) wurden 84.8 mg Hydrazon gefällt (B 3), das in gelben Nadeln kristallisierte. Schmp. nach Umkrist. aus Methanol 165° (*Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* 166°).



Umgerechnet auf das Gesamtdestillat von Reaktion 3 entspricht die Hydrazonausbeute 1.21 g Formaldehyd.

b) *Prüfung auf prim. und sek. Alkohole:* Jeweils 100 ccm der Destillate kochte man mit der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge einer Lösung von 82 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 60 ccm konz. Schwefelsäure in 500 ccm Wasser 30 Min. unter Rückfluß. Anschließend destillierte man bei 90° 70 ccm ab und wiederholte die Destillation nach Zufügen von 70 ccm Wasser. Da aus keinem dieser Destillate mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Keton gefällt wurde, waren in der Ausgangslösung keine sek. Alkohole enthalten. Zur Isolierung der nach Chromsäureoxydation aus prim. Alkoholen entstandenen Säuren alkalisierte man mit 2*n* NaOH auf p_{H} 8.5, dampfte ein und trocknete den Rückstand i. Vak. Die auf das Gesamtdestillat umgerechneten Mengen an Natriumsalzen (B 5) s. Tab. 1.

Schema der Fraktionierung



Papierchromatographische Untersuchungen

a) *Flüchtige Säuren*: Im Ringpapierchromatogramm mit n-Butanol/1.5 n wäbr. NH_3 liessen die Natriumsalze der flüchtigen Säuren aus allen vier Reaktionsansätzen nur eine intensive Zone erkennen, die mit der von *Ameisensäure* übereinstimmt.

b) *Flüchtige Basen*: Die in geringen Mengen (4.5, 17 bzw. 13.7 mg) aus den Reaktionsansätzen 1, 3 und 4 isolierten flüchtigen Basen wurden im Ringpapierchromatogramm mit n-Butanol, Eisessig, Wasser = 4:1:5 untersucht. Die Fraktionen von Reaktion 1 und 4 zeigen je eine schwache, 3 eine intensive ninhydrinpositive Zone, die mit der von *Methylamin* übereinstimmt.

c) *Aminosäuren*: Im Ringpapierchromatogramm mit n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4:1:1 wurden die aus Isooctan/wäbr. NH_3 (Reaktion 1) sowie aus Methanol, wäbr. NH_3 (Reaktion 3) erhaltenen Aminosäurefraktionen mit der aus Reaktion 4 (CH_4 , H_2 , wäbr. NH_3) verglichen. Das Aminosäuregemisch von Reaktion 3 zeigte ebenso wie die Vergleichsfraktion (Reaktion 4) vier Hauptzonen mit denselben R_F -Werten (Abbild. 1). Vier Hauptzonen mit jeweils ähnlichen R_F -Werten weist auch das Ringpapierchromatogramm von Reaktion 1 auf. Nur ist die bei den anderen Aminosäuregemischen einheitlich erscheinende Zone 3 in zwei dicht beieinander laufende Komponenten aufgespalten.