

Tabelle 2. Ergebnisse der Umsetzung von Isobornylhypochlorit mit einigen weiteren Methylketoximen.

Oxim	Rkt.-Temp. (°C)	Produkt [α] _D ²⁰
tert.-Butylmethylketoxim	−70	−9,8°
Cyclopropylmethylketoxim	−78	−106°
Butylmethylketoxim	−78	−8,4°
Methyl-i-propylketoxim	−78	−28°
2,2-Dimethylcyclohexanonoxim	−86	−8,6°

Präparativ wird wie beschrieben^[4] verfahren, nur muß die Reaktion durch niedrige Temperaturen möglichst langsam geführt werden, um hohe Stereoselektivität zu erreichen. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (Korngröße unter 0,08 mm, deaktiviert mit 10 % Wasser) mit Petroläther (Kp = 35–40°C) als Laufmittel.

Dr. F. Woldbye von der Tekniske Høgskole, Lyngby/Dänemark, danken wir für die Messung einer ORD-Kurve des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropan. Sie zeigt um 650 nm, dem Absorptionsmaximum des n- π^* -Überganges, den erwarteten Cotton-Effekt.

Eingegangen am 3. November 1967 [Z 746b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dipl.-Chem. H. Diekmann und Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] S. Mitchell, J. S. Watson u. W. Dunlop, J. chem. Soc. (London) 1950, 3440.

[2] S. Mitchell u. W. E. Naismith, J. chem. Soc. (London) 1953, 3116.

[3] S. Mitchell u. H. J. N. Hope, J. chem. Soc. (London) 1953, 3483.

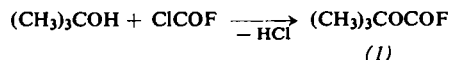
[4] H. Diekmann u. W. Lüttke, Angew. Chem. 80, 395 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

[5] H. C. Brown u. C. J. Soaf, J. Amer. chem. Soc. 86, 1079 (1964); H. C. Brown u. H. R. Deck, ibid. 87, 5620 (1965); J. C. Richer, J. org. Chemistry 30, 324 (1965).

tert.-Butyl-fluorformiat, ein neues Reagens für Peptid-Synthesen

Von E. Schnabel, H. Herzog, P. Hoffmann, E. Klauke und I. Ugi[*]

Der tert.-Butoxycarbonyl-Rest (BOC) wird heute besonders oft als Aminschutzgruppe in der Peptid-Chemie gebraucht. Die Synthese von BOC-Aminosäuren^[1] ist jedoch recht aufwendig. Wir suchten daher nach einem bequem zugänglichen, allgemein anwendbaren Reagens für die Einführung der BOC-Schutzgruppe, das auch in größeren Mengen auf Vorrat gehalten werden kann. Aus Carbonylchloridfluorid^[2] und tert.-Butanol läßt sich bei ca. −25°C tert.-Butyl-fluorformiat (1)^[3] erhalten.



(1) ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (Kp = −8 bis −7°C/1,9 Torr; +4°C/15 Torr; $n_D^{20} = 1,3591$; $v_{\text{co}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$) und läßt sich je nach Reinheit bei 0°C bis Raumtemperatur monatelang aufbewahren. Es reagiert mit α -Aminosäuren bei niedrigen Temperaturen (z.B. unterhalb 0°C) und bei pH = 8 bis 10 rasch (in 1 bis 4 Std.) unter Bildung von BOC- α -Aminosäuren. Die Ausbeuten betragen meist 85 bis 95 %, auch bei Verwendung von rohem (1).

tert.-Butyl-fluorformiat

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und einem auf −60°C gehaltenen Rückflußkühler werden 370 g tert.-Butanol vorgelegt und anschließend 595 g Carbo-

nylchloridfluorid bei einer Badtemperatur von ca. −70°C einkondensiert. Dabei geht ein Teil des tert.-Butanols in Lösung. Nun wird der Kolbeninhalt erwärmt. Bei einer Temperatur des Gemisches von −40°C setzt ein deutlicher Rückfluß (Kühlertemperatur unter −45°C) und eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 1½ Stunden läßt man die Temperatur im Verlauf von 3 Std. allmählich bis auf −10°C ansteigen. Dazu wird das überschüssige Carbonylchloridfluorid durch Erhöhung der Temperatur des Rückflußkühlers über einen absteigenden Tieftemperaturkondensationskühler abgeführt. Ab ca. −30°C wird die Chlorwasserstoffentwicklung deutlich stärker und ist bei −20°C recht zügig. Bei dieser Temperatur entsteht eine klare, wasserhelle Lösung. Bei −10°C wird die Lösung bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gerührt (5 bis 6 Stunden). Diese Rohlösung kann nach kurzem Entgasen (Vakuum von ca. 200 Torr) zu weiteren Umsetzungen verwendet werden. Ihr Gehalt an tert.-Butyl-fluorformiat beträgt etwa 60 %, der Rest ist überwiegend tert.-Butanol. Den reinen Ester erhält man durch Destillation.

Zu praktisch gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn die Reaktion in Trichlorfluormethan als Lösungsmittel oder in Gegenwart von Isobutylen als Chlorwasserstoff-Acceptor durchgeführt wird.

Synthese von BOC-Serin

5,2 g Serin werden in 10 ml Dioxan aufgeschlämmt. Man setzt 10 ml 4 N NaOH und bei −15°C 15 ml der rohen Lösung von tert.-Butyl-fluorformiat hinzu. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur (anfänglich unter Kühlen) und unter Konstanzhaltung des pH-Wertes bei 8,5 saugt man ab und extrahiert das Filtrat mit 30 ml Äther. Nach Ansäuern des Filtrates mit Citronensäure und Zugabe von Kochsalz bis zur Sättigung wird noch viermal mit je 30 ml Essigester extrahiert. Die Essigester-Extrakte werden vereinigt, viermal mit je 10 ml gesättigter Kochsalzlösung und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein sirupöser Rückstand (9,3 g, 90 %), der beim Stehenlassen kristallisiert.

Eingegangen am 19. Januar und 15. März 1968 [Z 742]

[*] Dr. E. Schnabel
Chemisch-pharmazeutische Laboratorien
der Farbenfabriken Bayer A.-G.
56 Wuppertal-Elberfeld
Dr. H. Herzog, Dr. P. Hoffmann, Dr. E. Klauke und
Prof. Dr. I. Ugi
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer A.-G.
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 79, 4427 (1957); F. C. McKay u. N. F. Albertson, ibid. 79, 4686 (1957); G. W. Anderson u. A. C. McGregor, ibid. 79, 6180 (1957); R. Schwyzer, P. Sieber u. H. Kappeler, Helv. chim. Acta 42, 2622 (1959); H. Leplawy u. W. Stec, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. chim. 12, 21 (1964); R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan u. H. Vorbrüggen, J. Amer. chem. Soc. 88, 852 (1966); M. Frankel, D. Ladkany, C. Gilon u. Y. Wolman, Tetrahedron Letters 1966, 4765; H. Grob u. L. Bilk, Angew. Chem. 79, 532 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 570 (1967).
[2] H. J. Emeléus u. F. H. Wood, J. chem. Soc. (London) 1948, 2183.

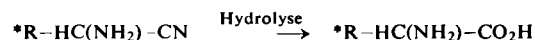
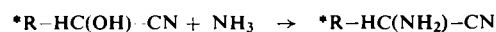
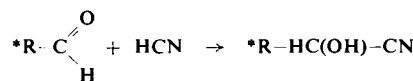
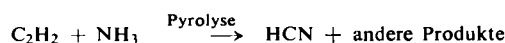
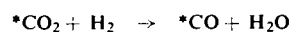
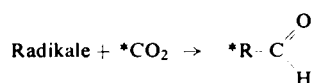
[3] Für (1) schlagen wir die Abkürzung BOCF vor.

Hochtemperatur-Synthese von Aminosäuren im System Acetylen/Ammoniak/Kohlendioxid

Von K. Samochocka, A. L. Kawczynski und M. Taube[*]

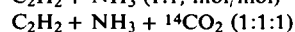
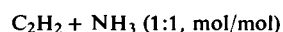
Für die abiogene Synthese von Aminosäuren unter Bedingungen, wie sie in einer Uratmosphäre geherrscht haben könnten^[1], wird gewöhnlich angenommen^[2], daß sie nach dem Schema der Strecker-Reaktion verläuft:

Substrate $\xrightarrow{\text{Pyrolyse}}$ Radikale + H₂



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:



Die Gasgemische ließen wir durch ein auf 600 °C erhitztes 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		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 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).

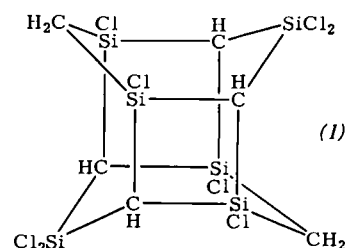
[2] S. Miller, J. Amer. chem. Soc. 77, 2351 (1955).

[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 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 Isotopengewichten 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 Protonensignalfächen 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 an 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 CH₃SiCl₃ mit einer Umlaufpumpe durch ein auf 700 °C erhitztes 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. von der Brück, A. Tapia, R. Riechel und H. Plieninger[*]

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

