

c) Auf eine Suspension von 2.21 g des, wie unter a) beschrieben, hergestellten braunen Produktes in 200 ccm Benzol wurden in einem 500-ccm-Autoklaven bei Raumtemperatur 20 at Äthylen aufgepreßt und der Druck durch Nachpressen bei 60–80° während 3 Stdn. gehalten. Es hatten sich 44 g festes Polyäthylen ($[\eta] = 7.0$, $\overline{M}_{GW} = 240000$) gebildet.

In dem IR-Spektrum einer Folie des unlöslichen Rückstandes einer Acetonextraktion konnte bei 696/cm unter den gleichen Bedingungen, wie unter 10. a) beschrieben, keine Phenylbande festgestellt werden.

d) Führt man den gleichen, unter c) beschriebenen Polymerisationsversuch mit einer Suspension von 1.77 g des Rückstandes aus der Pyrolyse (vgl. b) in 200 ccm Benzol durch, so bildeten sich 33 g festes Polyäthylen ($[\eta] = 10.3$, $\overline{M}_{GW} = 440000$). Auch dieses Produkt enthielt, bei 696/cm im IR vermessen, keine Phenylgruppen.

HANS REIMLINGER und LARS SKATTEBÖL

Nachweis der Diazomethan-Bildung aus *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester über einen cyclischen Mechanismus mittels ^{18}O -Markierung

Aus dem Laboratorium der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 2. März 1961)

N-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester¹⁾ liefern mit Ammoniak in alkohol. Lösung keinen Diazoessigester, sondern Diazomethan, Acetamid und Ammonium-carbamidat. Nach teilweiseem Ersatz des Nitroso-Sauerstoffs durch ^{18}O konnte die Bildung des Diazomethans über einen cyclischen Mechanismus nachgewiesen werden.

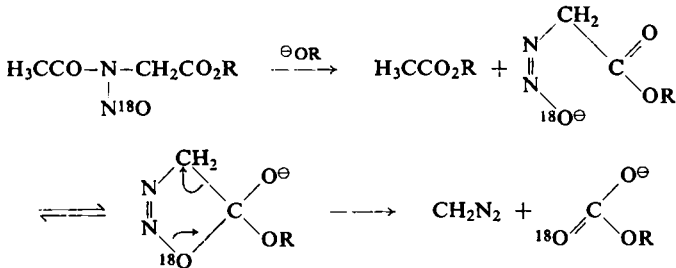
Untersuchungen über das Verhalten des bis 100° stabilen *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinesters gegenüber Alkali zeigten bei Anwendung starker Basen ein Absinken der Ausbeute an Diazoessigester. Gleichzeitig wurde die Bildung von Diazomethan beobachtet¹⁾. Für die Entstehung des Diazomethans bei dieser Reaktion wurde bereits ein cyclischer Mechanismus vorgeschlagen¹⁾, der der Bildung der Sydnone aus Nitroso-alkyl- oder -aryl-aminosäuren²⁾ analog ist. Die Prüfung des Mechanismus kann mit Hilfe von Markierungsversuchen mit ^{18}O erfolgen. Der Nitroso-Sauerstoff sollte dann im Kohlensäure-Derivat auftreten (Formeln s. S. 2430).

Sauerstoff mit 11.82% ^{18}O wurde mit N_2O_3 zur Reaktion gebracht und das entstandene, an ^{18}O angereicherte Stickstofftetroxyd mit *N*-Acetyl-glycinester umgesetzt. Das eingeführte ^{18}O dürfte sich auf 4 Positionen im Stickstofftetroxyd-Molekül verteilen und sollte zu einem Viertel mit der Nitroso-Gruppe in den *N*-Acetyl-glycin-

¹⁾ H. REIMLINGER, *Angew. Chem.* **72**, 33 [1960]; H. REIMLINGER und L. SKATTEBÖL, *Chem. Ber.* **93**, 2162 [1960].

²⁾ W. BAKER, W. D. OLLIS und V. D. POOLE, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 1542.

ester eingeführt werden. Die Überführung des N_2O_3 in N_2O_4 war jedoch nicht quantitativ³⁾.



Für die Reaktion mit dem Nitroso-acetyl-glycinester wählten wir Ammoniak in Äthanol. Bei früheren Versuchen fanden wir, daß beim Einleiten von Ammoniak in die alkohol. Lösung der Nitroso-Verbindung als einzige isolierte Reaktionsprodukte Diazomethan, Acetamid und Ammonium-carbamidat. Mit Diazoessigester erfolgte unter denselben Bedingungen keine Reaktion.

Das Ammonium-carbamidat läßt sich auf Grund seines hohen Zersetzungsdruckes im Hochvakuum in seine Komponenten zerlegen. So gelingt es relativ einfach, das Kohlendioxyd abzutrennen. Die massenspektroskopische Untersuchung⁴⁾ zeigte einen Gehalt von 0.91% an ^{18}O im Kohlendioxyd (55% d. Th. bei quantitativer Überführung von N_2O_3 in N_2O_4 und unter Berücksichtigung des im N_2O_3 bzw. Carbonyl-Sauerstoff enthaltenen, natürlich vorkommenden Gehaltes an ^{18}O). Damit konnte also der qualitative Nachweis der Bildung von Diazomethan nach dem oben formulierten, cyclischen Mechanismus erbracht werden.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU)

Zur Elektrolyse wurden 4 ccm Wasser mit einem Gehalt von 11.82% ^{18}O nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eingesetzt. Der entstehende Sauerstoff wurde über Cyclohexan aufgefangen. Nachdem sich ungefähr 1 l Sauerstoff im Vorratsgefäß angesammelt hatte, wurde dieser in 6 ccm flüssiges N_2O_3 mit Hilfe einer Mariotte'schen Flasche eingedrückt. Das System wurde vorher mit hochgereinigtem Stickstoff gespült. Nach ungefähr 2 Stdn. war praktisch der gesamte Sauerstoff aufgenommen, das Produkt jedoch beim Abkühlen auf -30° noch teilweise blau gefärbt.

Das so erhaltene Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 wurde auf dem bereits beschriebenen Wege¹⁾ mit *N*-Acetyl-glycinester umgesetzt.

³⁾ Zur quantitativen Prüfung sollte der ^{18}O -Gehalt in *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester bestimmt werden. Dies war uns jedoch aus Mangel an apparativer Ausrüstung nicht möglich.

⁴⁾ Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dr. D. HENNEBERG vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr).

Reaktion des N-Nitroso-N-acetyl-glycinesters mit Ammoniak: 2 ccm der mit ^{18}O markierten Nitroso-Verbindung wurden in 20 ccm absol. Äther und 4 ccm absol. Methanol gelöst und bei einer Temperatur von -10° bis 0° gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Nach ungefähr 10 Min. war die Liebermannsche Reaktion negativ. Der Niederschlag von Ammonium-carbamat und wenig Acetamid wurde rasch abfiltriert und mit wenig absol. Äther gewaschen.

Beim Eindampfen des Filtrates destillierte Diazomethan mit dem Äther in die Vorlage. Als Rückstand hinterblieb Acetamid.

Das Ammonium-carbamat wurde in einen Kolben gegeben, der mit einer Hochvakuum-pumpe und einem Gasballon über ein mit wasserfreiem Kupfersulfat gefülltes Rohr in Verbindung stand. Während Substanz und Kolben auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wurden, wurde das System evakuiert. Nach Entfernung der Pumpe wurde der Gasballon mit flüssiger Luft abgekühlt, um dort das Kohlendioxyd, welches sich beim Erwärmen des Ammonium-carbamidats bildet, zu kondensieren. Das so erhaltene Gas wurde massenspektroskopisch untersucht⁴⁾.

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Massenspektrometer des Typs 21-103 der Consolidated Electrodynamics Corp. Ausgewertet wurden jeweils die Ionenkonzentrationen von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Der Wert 0.91 % Anteil an ^{18}O im Sauerstoff des CO_2 ist die Hälfte des prozentualen Anteils von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ an der Summe der 3 Isotopen.

WOLFGANG MEYER ZU RECKENDORF und WILLIAM A. BONNER

Schwefel-Substitutionsprodukte von Aminozuckern, II¹⁾

S- β -D-Glucosaminyloxanthogenat

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California, USA

(Eingegangen am 3. März 1961)

Das Hydrochlorid des S- β -D-Glucosaminyloxanthogenats (IV) wurde über zwei Zwischenprodukte aus dem kürzlich beschriebenen 1-Brom-1-desoxy-3.4.6-triacetyl-N-anisal- α -D-glucosamin (I) dargestellt: Raney-Nickel-Desulfurierung der O.N-Tetraacetylverbindung ergab den 2-Acetamino-2-desoxy-1.5-anhydro-D-sorbit, der ebenfalls durch Lithiumalanat-Reduktion des 1-Brom-1-desoxy-3.4.6-triacetyl- α -D-glucosamin-hydrobromids erhalten werden konnte.

Kristallisierte Schwefel-Substitutionsprodukte von Kohlenhydraten mit freien Mercapto- und Hydroxylgruppen sind bisher nicht beschrieben worden. Das von uns vor kurzem gefundene kristallisierte 1-Thio-D-glucosamin-hydrochlorid¹⁾ erwies sich bei Lagerung an der Luft als instabil. Zwischen den einzelnen Möglichkeiten einer Veränderung (Anhydridbildung, Oxydation, Anomerisierung, Hydrolyse) konnte bis-

¹⁾ Teil I: W. MEYER ZU RECKENDORF und W. A. BONNER, J. org. Chemistry 26, [1961], im Druck.