hindert, so schreitet die Oxydation mit Ferricyanion bis zur quantitativen Bildung von Re^{V} fort, bei Anzeige des Endpunktes durch einen schroffen Potentialsprung.

Das Absorptionsspektrum der grünen komplexen Lösung von Re_2Cl_6 in Alkalicyanid verschiedener Konzentration wurde zur Orientierung über die Komplexbildung aufgenommen.

Re_2Cl_6 in 2-m. NaCN konnte mit 0,5-proz. Natriumamalgam leicht quantitativ zu gelbem Re^{I}-Cyanid reduziert werden. Die potentiometrische Oxydation der Lösung mit Ferricyanion erfolgt in zwei scharf getrennten Stufen: $Re^{I} \rightarrow Re^{III}$ und $Re^{III} \rightarrow Re^{V}$. Die Zwischenstufe Re^{III} ist hierbei deutlich erkennbar, die Zwischenstufe R^{IV} indessen kaum angedeutet.

Das Potential einer so vollkommen zu Re^{I} reduzierten, cyanalkalischen Lösung von 10^{-3}-m. Re_2Cl_6 betrug $E_H = -835$ mV. Das Normal-Redoxpotential E^0_H Re^{III}/Re^{V} betrug $+145$ mV.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

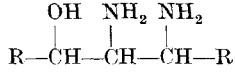
---

203. Zur Kenntnis des 2-Oxy-3,4-diamino-pentans. I. Teil. Synthese, Struktur und Oxydation von N-Acylderivaten

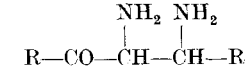
von **C. A. Grob, C. Wagner**[1]) und **P. Zoller.**

(7. IX. 55.)

α-Oxy-β,γ-diamine der Struktur I stellen eine bis heute fast unbekannt gebliebene Klasse polyfunktioneller Verbindungen dar[2]). Eine im Laufe der letzten Jahre ausgearbeitete Methode zur Bereitung aliphatischer 1,2-Nitroamine[3])[4]) ergab die Möglichkeit, die in I enthaltene Gruppierung auf eindeutigem Wege aufzubauen.



I



II

[1]) Aus der Dissertation von *Carljakob Wagner*, Basel 1954.

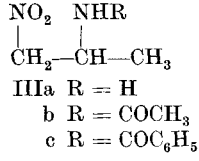
[2]) Unseres Wissens ist nur das einfachste Glied dieser Reihe, das 2,3-Diamino-1-propanol (I, R=H) auf relativ umständlichem Wege erhalten worden: *E. Abderhalden & E. Eichwald*, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 210 (1916); *R. C. Schreyer*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4404 (1951).

[3]) *C. A. Grob & W. v. Tscharner*, Helv. **33**, 1070 (1950); *C. A. Grob & F. Reber*, Helv. **33**, 1776 (1950).

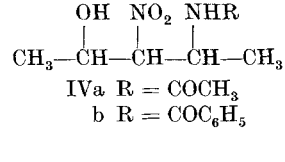
[4]) *C. A. Grob & K. Camenisch*, Helv. **36**, 37 (1953). Hier sind noch weitere Arbeiten angeführt.

Unsere bisherigen Untersuchungen beschränken sich grösstenteils auf Derivate des nun leicht zugänglich gewordenen 2-Oxy-3,4-diamino-pentans (I, R=CH_3), deren Herstellung und IR.-Spektren im folgenden beschrieben werden. Wir berichten ferner über die Oxydation von N-Acylderivaten obiger Verbindung zu Derivaten des entsprechenden α,β-Diamino-ketons II (R=CH_3). Es handelt sich hier um eine Verbindungsklasse, von welcher unseres Wissens erst zwei aliphatische Vertreter nach einem speziellen Verfahren in diesem Laboratorium hergestellt worden sind[1]). In einem zweiten Teil werden wir auf die Untersuchung der konkurrierenden 1,2- bzw. 1,3-Acylwanderung im System I (R=CH_3) zurückkommen.

Die vorliegende Untersuchung ging von der Beobachtung aus, dass sich das früher beschriebene[2]) und in der acetylierten Form IIIb beständige 1-Nitro-2-amino-propan (IIIa) mit Acetaldehyd glatt zu 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan (IVa) kondensieren lässt.



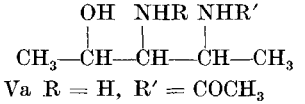
IIIa R = H
b R = $COCH_3$
c R = COC_6H_5



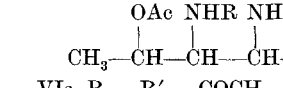
IVa R = $COCH_3$
b R = COC_6H_5

Man erhält bei dieser basenkatalysierten Reaktion nur eine der vier möglichen racemischen Formen, deren Konfiguration uns zur Zeit nicht bekannt ist. Obschon es sich um eine im Prinzip reversible Addition an eine Carbonylgruppe handelt, darf nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass schlussendlich das stabilste der diastereomeren Racemate vorliegt. Das Addukt IVa scheidet sich während der Reaktion als kristalliner Festkörper ab, so dass es sich möglicherweise um die schwerst lösliche Form handelt. Zur Acetylierung der etwas empfindlichen Oxygruppe in IVa eignet sich übrigens Isopropenylacetat[3]) besser als Acetanhydrid.

Die katalytische Reduktion des 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentans (IVa) in Gegenwart von *Raney*-Nickel lieferte das ölige Oxyamin Va, welches durch Behandlung mit Acetanhydrid in das kristalline 2-Acetoxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (VIa) überging.



Va R = H, R′ = $COCH_3$
b R = R′ = $COCH_3$
c R = COC_6H_5, R′ = $COCH_3$
d R = $COCH_3$, R′ = COC_6H_5



VIa R = R′ = $COCH_3$
b R = $COCH_3$, R′ = COC_6H_5
c R = COC_6H_5, R′ = $COCH_3$

[1]) *C. A. Grob & W. v. Tscharner*, Helv. **33**, 1070 (1950); *C. A. Grob & F. Reber*, Helv. **33**, 1776 (1950).

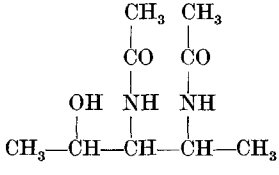
[2]) *C. A. Grob & K. Camenisch*, Helv. **36**, 37 (1953).

[3]) *H. J. Hagemeyer & D. C. Hull*, Ind. Eng. Chemistry **41**, 2920 (1949).

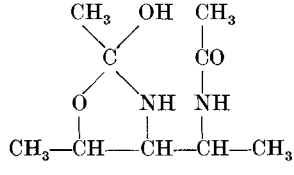
Durch Verseifung mit einem Äquivalent Natronlauge entstand daraus 2-Oxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (Vb). Umsatz des öligen Oxyamins Va mit Benzoylchlorid in Pyridin lieferte 2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc) vom Smp. 218°.

Die beschriebene Reaktionsfolge wurde ausgehend von 1-Nitro-2-benzoylamino-propan (IIIc) wiederholt. Die Kondensation dieses Stoffes mit Acetaldehyd zu IVb verlief aber wesentlich schlechter. Reduktion der Nitrogruppe und Acetylierung ergaben Vd.

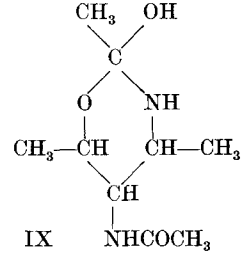
Die vorgesehene Untersuchung der konkurrierenden 1,2- bzw. 1,3-Acylwanderung im 2-Oxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (VII) setzte die Klärung der Frage voraus, ob in Lösung Ring-Ketten-Tautomerie im Sinne der Formeln VIII oder IX auftritt. In diesem Falle wäre die durch Säure ausgelöste 1,2- bzw. 1,3-Acylwanderung wahrscheinlich durch die Art der Ringbildung im voraus bestimmt.



VII

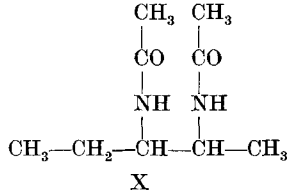


VIII

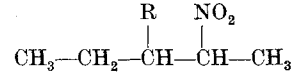


IX

Zur Beantwortung dieser Frage schien uns die quantitative Infrarot-Absorptionsspektroskopie geeignet. Das Vorliegen der cyclischen Isomeren VIII oder IX muss eine Abnahme der Intensität der Carbonylabsorption zur Folge haben, was durch Vergleich mit dem hydroxylfreien, aber sonst analog gebauten 2,3-Bis-acetylamino-pentan (X) zu Tage treten würde. Wir haben deshalb diese Vergleichssubstanz wie folgt hergestellt:



X



XI a R = OH
b R = $OCOCH_3$
c R = NH_2
d R = $NHCOCH_3$

2-Nitro-3-oxy-pentan (XIa) wurde in bekannter Weise aus Nitroäthan und Propionaldehyd hergestellt[1]). Das Acetat XIb dieses Alkohols wurde in gewohnter Art mit Ammoniak in Dioxan in das Nitroamin XIc übergeführt und zu XId acetyliert. Hydrierung über *Raney*-Nickel und Acetylierung lieferte das gewünschte 2,3-Bis-acetylamino-pentan (X).

[1]) *D. V. Nightingale & J. R. Janes*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 352 (1944).

Die Intensitäten der ν(C=O)-Banden bei 6,01 μ der IR.-Spektren von Vb und X (Fig. 1) wurden nach *D. A. Ramsay*[1]) sowie *E. B. Wilson & A. J. Wells*[2]) bestimmt. Die Spektren wurden in Chloroform-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und in einer Schichtdicke von 0,504 mm aufgenommen, die scheinbaren integralen Ab-

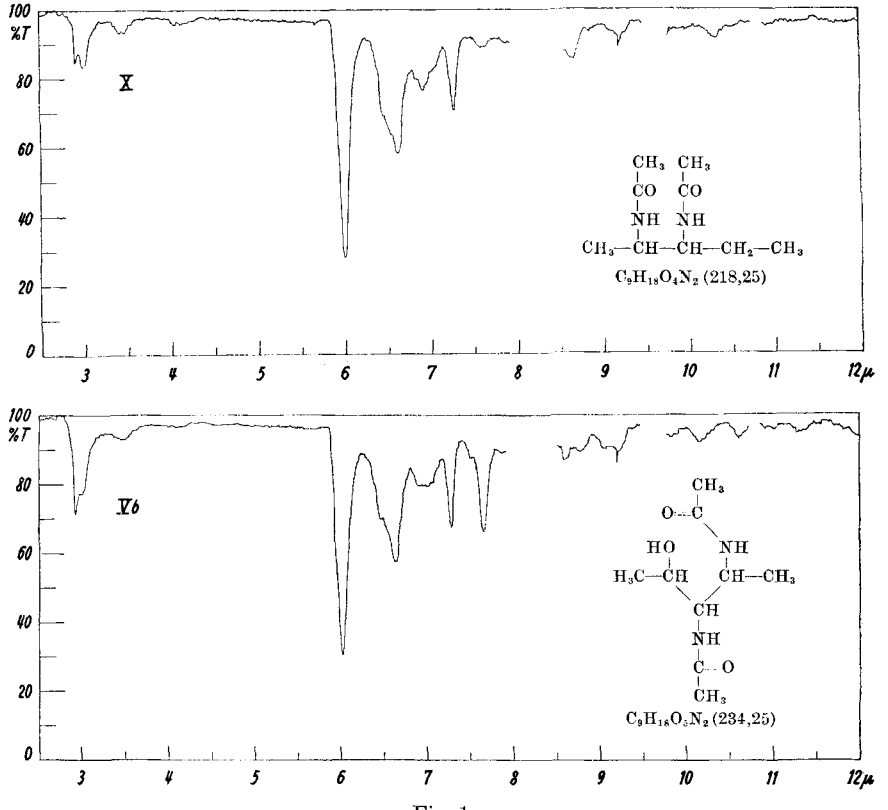


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektren aufgenommen mit *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer Modell 21 in Chloroform-Lösung, Schichtdicke 0,5 mm. Verbindung X, $c = 1{,}04 \cdot 10^{-2}$; Verbindung Vb, $c = 1{,}11 \cdot 10^{-2}$.

sorptionen gegen die Konzentration aufgetragen und die erhaltene Kurve auf die Konzentration 0 extrapoliert[3]). Die so erhaltenen wahren integralen Absorptionen sind fast identisch (bei Vb $5{,}0 \cdot 10^4$, bei X $4{,}85 \cdot 10^4$), so dass das 2-Oxy-3,4-bis-acetylaminopentan wie X zwei Carbonylfunktionen aufweist und die offenkettige Struktur VII besitzt.

[1]) J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952).

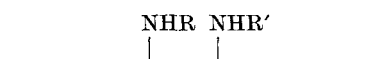
[2]) J. chem. Physics **14**, 578 (1946).

[3]) Während die für X erhaltene Kurve eine Gerade mit schwacher Neigung gegen höhere Konzentrationen darstellt, fällt die Kurve von Vb gegen grössere Konzentrationen hin immer stärker ab, was auf intermolekulare Assoziation deutet.

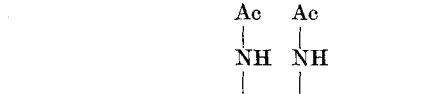
Eine analoge Untersuchung des 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentans (IVa) bestätigte ebenfalls die offenkettige Struktur[1]).

Wie einleitend bemerkt wurde, haben wir die Oxydation der hergestellten 2-Oxy-3,4-bis-acylamino-pentane Vb bzw. c untersucht in der Hoffnung, zu Vertretern der in der aliphatischen Reihe noch unbekannten α,β-Diamino-ketone II, R = Alkyl, zu gelangen[2]).

Bei der Behandlung von 2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc) mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig oder Dichromat in verd. Schwefelsäure konnte nur Ausgangsmaterial isoliert werden. Ebenso erfolglos waren Oxydationsversuche mit einem Äquivalent Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung. Erst bei Verwendung eines Überschusses an Chromtrioxyd-Pyridinkomplex[3]) oder ca. *drei* Äquivalenten Chromtrioxyd in Eisessig[4]) entstand das Keton XIIa in guter Ausbeute. Dieses wurde durch ein kristallisiertes Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. 2-Oxy-3,4-bis-acetylaminopentan (Vb) wurde auf die gleiche Weise mit Chromtrioxyd zum entsprechenden Keton XIIb oxydiert.



XII a R = COC_6H_5, R′ = $COCH_3$
b R = R′ = $COCH_3$



XIII a R = H, R′ = OC_2H_5
b R = R′ = H
c R = CH_3, R′ = H

Wir haben auch die Reduktion des Ketons XIIa studiert. Katalytische Hydrierung über *Raney*-Nickel sowie Reduktion mit Natriumborhydrid lieferten ein und dasselbe 2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc) vom Smp. 197°, das von der oben beschriebenen Verbindung Vc vom Smp. 218° verschieden war. Das Reduktionsprodukt kann sich sowohl durch die Konfiguration am C-2 als auch am C-3 von letzterer Verbindung unterscheiden. Eine eventuelle Inversion am C-3 müsste im enolisierbaren Keton XIIa eingetreten sein in Analogie zur früher beobachteten Inversion am α-Kohlenstoffatom der α,β-Diamino-ketosäure XIIIa[5]).

Die glatt erfolgte Reduktion der Ketogruppe in XIIa lässt die früher beobachtete Nicht-Hydrierbarkeit der Ketogruppe in der 7,8-Bis-acetylamino-6-keto-nonansäure (XIIIb) sowie im entsprechenden Methylester (XIIIc)[6]) als Spezialfall erscheinen.

[1]) Wir danken Herrn Prof. *Hs. H. Günthard*, Zürich, für die Untersuchung dieser Substanz, sowie für wertvolle Ratschläge.

[2]) Gut untersucht sind hingegen aromatische α,β-Diamino-ketone II, R = Aryl; siehe *N. H. Cromwell*, Chemical Reviews **38**, 83 (1946) und spätere Arbeiten.

[3]) *G. I. Poos, G. E. Orth, R. E. Beyeler & L. H. Sarett*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 423 (1953).

[4]) Wir danken Herrn Prof. *T. Reichstein* für diesen Hinweis.

[5]) *C. A. Grob & F. Reber*, Helv. **33**, 1776 (1950).

[6]) *C. A. Grob & W. v. Tscharner*, Helv. **33**, 1070 (1950).

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze bis 200° ± 2°, darüber ± 3°.

1-Nitro-2-acetylamino-propan (IIIb). 60,45 g 1-Nitro-2-acetoxypropan[1]) in 350 ml trockenem Dioxan wurden nach dem früher angegebenen Verfahren[2]) mit Ammoniakgas in 1-Nitro-2-amino-propan übergeführt und vom Ammoniumacetat abfiltriert. Die Dioxanlösung des Nitroamins wurde durch kurzes Evakuieren vom gelösten Ammoniak befreit und mit 90 ml Acetanhydrid versetzt, wobei eine schwache Erwärmung eintrat. Die Lösung wurde ca. 1 Std. auf 60° erwärmt und dann im Vakuum eingedampft. Kristallisation des hellbraunen Rückstandes aus Benzol lieferte 39 g (65%) der bereits sehr reinen Verbindung IIIb. Farblose Nadeln, Smp. 102—103°. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere Mengen IIIb. Nach weiterer Kristallisation aus Benzol schmolz die Substanz bei 104° und war mit dem auf anderem Wege[2]) erhaltenen 1-Nitro-2-acetylamino-propan identisch.

$C_5H_{10}O_3N_2$	Ber. C 41,10	H 6,89	N 19,17%
(146,15)	Gef. „ 41,28	„ 6,62	„ 19,31%

In Aceton, Chloroform, Methanol, Äthanol und Wasser sowie in heissem Benzol gut, in kaltem Benzol und Äther schwer löslich.

1-Nitro-2-benzoylamino-propan (IIIc). Eine Lösung von 28,1 g 1-Nitro-2-acetoxy-propan in 200 ml Benzol wurde wie oben beschrieben mit Ammoniak behandelt und die filtrierte, vom überschüssigen NH_3 befreite Lösung des Nitroamins mit 31,24 g (10% Überschuss) Benzoylchlorid versetzt. Dann wurden unter Kühlung langsam 18 ml abs. Pyridin zugegeben und 16 Std. bei ca. 20° stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2-n. Salzsäure und dann mit gesättigter $KHCO_3$-Lösung extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Die Benzollösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet, stark eingeengt und mit Aceton versetzt, wobei ein kristalliner Niederschlag, Smp. 106—110°, erhalten wurde. Kristallisation aus Benzol lieferte 10,9 g (27%) IIIc, Smp. 111—112°. In Aceton, Methanol, Äthanol und Essigester sowie in heissem Wasser und Benzol gut, in Äther, kaltem Benzol und Wasser schwer löslich.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$	Ber. C 57,68	H 5,81	N 13,46%
(208,212)	Gef. „ 57,82	„ 5,66	„ 13,64%

2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan[3]) (IVa). 44,0 g Acetylamino-nitropropan (IIIb) wurden in 240 ml Wasser und 40 ml 0,1-n. KOH durch leichtes Erwärmen in Lösung gebracht und dann rasch auf ca. 5° abgekühlt. Die klare Lösung versetzte man auf einmal mit 20,0 g (46% Überschuss) frisch destilliertem Acetaldehyd und liess 48 Std. bei ca. 20° stehen, wobei sich IVa allmählich in kristalliner Form ausschied. Nach Ansäuern mit 5 ml Eisessig wurden die Kristalle abgenutscht. Durch Einengen des Filtrates wurden weitere Mengen IVa erhalten und zusammen aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt so zwischen 50 und 85% 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan (IVa), Smp. 205—206° nach gutem Trocknen im Vakuum. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in heissem Äthanol, Aceton und Wasser mittelgut löslich.

$C_7H_{14}O_4N_2$	Ber. C 44,20	H 7,42	N 14,73%
(190,198)	Gef. „ 44,32	„ 7,16	„ 14,70%

2-Oxy-3-nitro-4-benzoylamino-pentan (IVb). 1,0 g Benzoylamino-nitropropan (IIIc) wurde durch leichtes Erwärmen in 8 ml Äthanol und 0,625 ml 0,1-n. KOH gelöst und nach dem Abkühlen auf ca. 5° mit 0,4 g (80% Überschuss) Acetaldehyd versetzt. Nach 16stündigem Stehen bei ca. 20° wurde mit Eisessig angesäuert, mit Wasser verdünnt und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die über Na_2SO_4 getrocknete Chloroformlösung hinterliess nach dem Eindampfen im Vakuum ein zähflüssiges, gelbes Öl.

---

[1]) *C. A. Grob & H. v. Sprecher*, Helv. **35**, 905 (1952).

[2]) *C. A. Grob & K. Camenisch*, Helv. **36**, 37 (1953).

[3]) Dieser Versuch wurde erstmals von Herrn Dr. *B. Hofer* ausgeführt.

Dieses lieferte nach dem Aufnehmen in Benzol farblose Nadeln, welche nach weiterer Kristallisation aus Äther bei 158–160° schmolzen. In Aceton, Chloroform, Methanol und Äthanol sowie in heissem Benzol löslich, in Äther und Wasser schwer löslich.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 57,13 H 6,39 N 11,11%
(252,264) Gef. „ 56,97 „ 6,35 „ 11,19%

2-Acetoxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan. a) Aus IVa mit Isopropenylacetat[1]): In einem 50 ml Rundkolben mit Destillieraufsatz nach *H. Lund*[2]) wurden 5,0 g 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan (IVa) mit 15 ml Isopropenylacetat und 0,02 ml konz. Schwefelsäure 4,5 Std. in einem Ölbad von 160–165° erhitzt, wobei unter Überdestillieren des gebildeten Acetons allmählich Lösung eintrat. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde mit 34 mg Natriumcarbonat geschüttelt und von den anorganischen Salzen abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen Kristalle des Esters von IVa aus, welche nach Umlösen aus Wasser oder Äther bei 108,5–109,5° schmolzen, Ausbeute 75–80%. Vor der Analyse wurde im Hochvakuum bei 105° sublimiert. In Alkohol gut, in heissem Wasser mässig, in kaltem Wasser oder Äther schlecht löslich.

$C_9H_{16}O_5N_2$ Ber. C 46,54 H 6,94 N 12,06%
Gef. „ 46,56 „ 6,91 „ 12,12%

b) Aus IVa mit Acetanhydrid. Eine Lösung von 2,0 g IVa in 10 ml Acetanhydrid wurde 30 Min. gekocht und die hellbraune Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Wasser Kristalle, die teils bei ca. 110°, teils höher schmolzen. Weitere Kristallisation aus Wasser und dann aus Äther lieferte reines O-Acetylderivat von IVa, Smp. 108,5–110°, in Ausbeuten um 36%, welches mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war.

Obige wässerige Mutterlauge wurde mit Tierkohle aufgekocht und eingeengt, wobei Ausgangsmaterial, Smp. 196–206°, erhalten wurde.

2-Acetoxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (VIa). Eine Lösung von 3,0 g Oxynitro-acetylamino-pentan (IVa) in 50 ml Methanol wurde über ca. 1 g *Raney*-Nickel (Aktivität W 5)[3]) bei 33° unter Normaldruck hydriert, wobei 3 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Nickels wurde im Vakuum eingedampft und der farblose, sirupöse Rückstand (2,6 g) mit 10 ml Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Acetanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und letzte Reste durch Aufnehmen in Methanol und erneutes Eindampfen entfernt. Der Rückstand lieferte nach Kristallisation aus Aceton 3,4 g (90%) VIa, Smp. 217–218° unter beginnender Sublimation bei ca. 180°, in Form länglicher, sechseckiger Kristalle. In Wasser, Alkohol, Chloroform und heissem Aceton gut, in kaltem Aceton, Benzol und Essigester mässig, in Äther und Petroläther schwer löslich.

$C_{11}H_{20}O_3N_2$ Ber. C 54,08 H 8,25 N 11,47%
(244,29) Gef. „ 54,00 „ 8,12 „ 11,55%

2-Oxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (Vb). Eine Lösung von 208 mg des Triacetylderivates VIa in 0,852 ml 1,0-n. NaOH und 1 ml H_2O wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht und die farblose Lösung im Vakuum vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit heissem Aceton extrahiert und die vereinigten Auszüge eingedampft. Der kristalline Rückstand (172 mg) schmolz nach dem Umlösen aus Aceton bei 214–215°. In Alkohol, Essigester, Chloroform und heissem Aceton gut, in kaltem Aceton und Benzol mässig, in Äther und Petroläther schwer löslich.

$C_9H_{18}O_3N_2$ Ber. C 53,44 H 8,95 N 13,86%
(202,250) Gef. „ 53,68 „ 8,97 „ 13,87%

2-Benzoyloxy-3,4-bis-acetylamino-pentan. Eine Lösung von 1 g 2-Oxy-3,4-bis-acetylamino-pentan (Vb) in möglichst wenig abs. Pyridin wurde mit 0,57 ml Benzoylchlorid 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wurde die rote Lösung zwischen

[1]) Vgl. *H. J. Hagemeyer & D. C. Hull*, Ind. Eng. Chemistry **41**, 2920 (1949).
[2]) *H. Lund*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 1520 (1937).
[3]) *H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 697 (1948).

Chloroform und 2-n. Salzsäure verteilt, die Chloroform-Lösung mit 2-n. Sodalösung und dann mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der rötliche Rückstand lieferte aus Aceton 230 mg (15%) Nadeln, Smp. 243,5—244,5°. In Alkohol gut, in heissem Aceton und Chloroform mässig, in kaltem Aceton, Benzol und Äther schwer löslich.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 62,73	H 7,24	N 9,18%
(306,352)	Gef. „ 62,72	„ 7,10	„ 9,48%

2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc), Smp. 218°. Eine Lösung von 2,0 g 2-Oxy-3-nitro-4-acetylamino-pentan (IVa) in 50 ml Methanol wurde über ca. 2 g *Raney*-Nickel (Aktivität W 5) bei 20° und Normaldruck hydriert, wobei 3 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen wurden. Der nach Filtration und Eindampfen hinterbliebene farblose Sirup wurde in 20 ml abs. Benzol und 6 ml abs. Pyridin aufgenommen, unter Eiskühlung mit 1,3 ml (1,05 Moläquivalente) Benzoylchlorid versetzt und 16 Std. bei 20° geschüttelt. Dann wurde im Vakuum weitgehend eingeengt, in Chloroform aufgenommen, mit verd. Salzsäure, $KHCO_3$-Lösung und mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals aus Methanol-Äther kristallisiert und lieferte 1,08 g Vc, Smp. 218—218,5°, neben einer nicht näher untersuchten tiefer schmelzenden Verbindung. In Alkohol gut, in Chloroform, heissem Aceton oder Benzol mässig, in kaltem Benzol und Äther schwer löslich.

$C_{14}H_{20}O_3N_2$	Ber. C 63,61	H 7,63	N 10,60%
(264,316)	Gef. „ 63,76	„ 7,48	„ 10,50%

2-Acetoxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (VIc). 100 mg Oxyverbindung Vc, Smp. 218°, wurden mit 3 ml Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand aus Aceton kristallisiert, wobei 42 mg VIc, Smp. 190—192°, erhalten wurden. In Alkohol gut, in Chloroform, heissem Aceton oder Benzol mässig, in kaltem Aceton oder Benzol sowie in Äther schwer löslich.

$C_{16}H_{24}O_4N_2$	Ber. C 62,72	H 7,24	N 9,14%
(306,352)	Gef. „ 62,92	„ 7,25	„ 8,93%

Die Verbindung ist identisch mit dem später zu beschreibenden benzoylierten N→O-Acylwanderungsprodukt (Smp. 189—191°) von 2-Oxy-3,4-bis-acetyl-aminopentan (Vb)[1].

2-Acetoxy-3-acetylamino-4-benzoylamino-pentan (VIb). Eine Lösung von 174 mg 2-Oxy-3-nitro-4-benzoyl-amino-pentan (IVb) in 20 ml Methanol wurde über ca. 200 mg *Raney*-Nickel bei 20° unter Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde filtriert und eingedampft, wobei 150 mg eines farblosen, alkalisch reagierenden Sirups hinterblieben. Dieser wurde mit einem Überschuss an Acetanhydrid aufgekocht. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus Aceton kristallisiert, wobei farblose Nadeln von VIb, Smp. 201—202°, erhalten wurden. In Alkohol gut, in heissem Benzol, Aceton oder Chloroform mässig, in kaltem Äther, Aceton oder Benzol schwer löslich.

$C_{16}H_{24}N_2O_4$	Ber. C 62,72	H 7,24	N 9,14%
(306,352)	Gef. „ 62,87	„ 7,09	„ 9,40%

Die Substanz ist identisch mit der Verbindung, welche bei der Reduktion und Acetylierung von 2-Acetoxy-3-nitro-4-benzoylamino-pentan, Smp. 199—200°, entsteht[1].

2-Nitro-3-acetoxy-pentan (XIb). 64,5 g 2-Nitro-3-oxy-pentan (XIa)[2] wurden unter Kühlung mit 50 g Acetylchlorid (32% Überschuss) versetzt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen in Gang gebracht. Unter HCl-Entwicklung färbte sich die Lösung grün. Nach 16stündigem Stehen bei 20° wurde 1 Std. auf 70° erwärmt und dann im Vakuum zuerst das überschüssige Acetylchlorid entfernt. Bei 103—107° unter 11 mm destillierten 72,02 g (85%) XIb als farblose, etwas viskose Flüssigkeit.

$C_7H_{13}O_4N$ Ber. C 47,97 H 7,47% Gef. C 48,24 H 7,33%

[1]) *C. A. Grob & C. Wagner*, Helv. **38**, 1699 (1955).

[2]) *D. V. Nightingale & J. R. Janes*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 352 (1944).

2-Nitro-3-acetylamino-pentan (XId). Zu 300 ml mit NH_3 gesättigtem Benzol[1]) wurden unter Rühren, weiterem Einleiten von NH_3 und Kühlen auf 7° 73,0 g 2-Nitro-3-acetoxy-pentan (XIb) im Laufe von 1¾ Std. getropft. Nach weiterem Einleiten von NH_3 während 2 Std. wurde das ausgeschiedene Ammoniumacetat abgenutscht und mit Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Benzollösungen wurden durch kurzes Evakuieren vom gelösten Ammoniak befreit, mit 70 ml Acetanhydrid versetzt, 16 Std. bei 20° stehengelassen und im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende 2-Nitro-3-acetylamino-pentan (XId) wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert und bei 50–60° im Hochvakuum sublimiert. Farblose Nadeln, Smp. 70–72°. In den üblichen Lösungsmitteln und in Wasser gut löslich, mässig löslich in warmem Äther, unlöslich in Petroläther.

$C_7H_{14}O_3N_2$	Ber. C 48,20	H 8,10	N 16,08%
(174,198)	Gef. „ 48,21	„ 7,93	„ 16,19%

2,3-Bis-acetylamino-pentan (X). 0,10 g XId in 20 ml Methanol wurden über ca. 0,1 g *Raney*-Nickel (Aktivität W 5) bei 22° unter Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde filtriert und im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende farblose Öl wurde mit Acetanhydrid aufgekocht, worauf wieder eingedampft wurde. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Methanol-Aceton wurde das Bis-acetylderivat X, Smp. 252–253,5° (im Kupferblock bestimmt), erhalten. In Alkohol und Wasser gut, in Aceton, Essigester und Chloroform mässig, in Äther schwer löslich.

$C_9H_{18}O_2N_2$	Ber. C 58,04	H 9,67	N 15,04%
(186,250)	Gef. „ 58,16	„ 9,88	„ 14,72%

3-Benzoylamino-4-acetylamino-2-pentanon (XIIa). a) Aus 750 mg Chromtrioxyd und 7,5 ml Pyridin (puriss.) wurde bei 15–20° nach *Poos* et al.[2]) der Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex hergestellt. Zur Suspension des Komplexes wurde eine Lösung von 400 mg 2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc) in 7,5 ml Pyridin (puriss.) auf einmal zugegeben. Nach 14stündigem Rühren bei ca. 20° wurde mit Chloroform verdünnt und der Chromkomplex durch 4-maliges Ausschütteln mit Wasser zerstört, wobei ein brauner Niederschlag sich in der wässerigen Phase ansammelte. Die Chloroform-Lösung wurde mit 2-n. HCl und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand des Ketons XIIa (368 mg) schmolz bei 177–182° und nach der Sublimation bei 140° im Hochvakuum bei 180–182°.

$C_{14}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 64,10	H 6,92	N 10,68%
(262,30)	Gef. „ 64,10	„ 6,82	„ 10,50%

b) Eine Lösung von 100 mg Vc in 3 ml Eisessig wurde mit einer Lösung von 95 mg Chromtrioxyd in 2 Tropfen Wasser und 7 ml Eisessig versetzt, wobei sich ein anfänglich gebildeter brauner Niederschlag nach einigen Std. wieder löste. Nach 30stündigem Stehen bei ca. 20° wurde das überschüssige CrO_3 mit Methanol zerstört und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die Chloroformlösung mit Wasser ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Nach Sublimation des farblosen, kristallinen Rückstandes wie oben und Kristallisation aus Benzol wurden 85 mg des gleichen Ketons XIIa, Smp. 180–182°, erhalten.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XIIa wurde durch leichtes Erwärmen der Komponenten in Äthanol unter Zusatz von wenig konz. HCl hergestellt und aus Äthanol kristallisiert. Gelbe Nadeln, Smp. 263–264° (im Kupferblock bestimmt).

$C_{20}H_{22}O_6N_6$	Ber. C 54,29	H 5,01	N 19,00%
(442,424)	Gef. „ 54,13	„ 4,94	„ 18,96%

2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc), Smp. 197°. a) Durch Reduktion von XIIa mit Nickel. Eine Lösung von 100 mg Keton XIIa in 20 ml Methanol wurde über ca. 100 mg *Raney*-Nickel (W 5) bei 21° und Normaldruck hydriert, wobei ein Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach Filtration wurde im Vakuum eingedampft

[1]) Nach unseren Erfahrungen geht die Umsetzung von Nitroestern in Dioxan besser vor sich als in Benzol; vgl. *C. A. Grob & K. Camenisch*, Helv. **36**, 44 (1953).

[2]) *G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyeler & L. H. Sarett*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 423 (1953).

und der kristalline Rückstand mehrmals aus Aceton-Äther umkristallisiert. Smp. 193,5–197° (bei ca. 160° Umwandlung in feine Nadeln). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei ca. 150° sublimiert.

$C_{14}H_{20}N_2O_3$ (264,316) Ber. C 63,61 H 7,63 N 10,60%
Gef. „ 63,74 „ 7,61 „ 10,71%

Bei der Alkalixanthogenatprobe auf alkoholisches Hydroxyl[1]) gab die Verbindung Vc, Smp. 197°, eine violette Färbung. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, mässig löslich in Aceton, schwerlöslich in Äther und Wasser.

b) Durch Reduktion von XIIa mit Natriumborhydrid. Eine Lösung von 80 mg des Ketons XIIa in 5 ml Methanol wurde mit 46 mg $NaBH_4$ in 3 ml Wasser versetzt, was eine gelinde Wasserstoffentwicklung hervorrief. Nach 15 Std. bei ca. 20° wurde mit Essigsäure angesäuert, eingeengt und zwischen Chloroform und Wasser verteilt. Nach dem Waschen mit ges. $KHCO_3$-Lösung und Wasser wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde im Hochvakuum sublimiert und schmolz allein und mit dem obigen Produkt gemischt bei 193,5–197°.

2-Acetoxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (VIc). 45 mg 2-Oxy-3-benzoylamino-4-acetylamino-pentan (Vc), Smp. 197°, wurden 30 Min. mit Acetanhydrid zum Sieden erhitzt und die Lösung anschliessend im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde zuerst aus Aceton und dann aus Benzol kristallisiert, Smp. 204–205°. In Alkohol, Essigester, Chloroform und heissem Aceton gut, in Äther, Wasser und kaltem Benzol schwer löslich.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ (306,352) Ber. C 62,72 H 7,24 N 9,14%
Gef. „ 62,80 „ 7,09 „ 9,09%

3,4-Bis-acetylamino-2-pentanon (XIIb). Eine Lösung von 202 mg 2-Oxy-3,4-bis-acetylamino-pentan in 6 ml Eisessig (über CrO_3 stabilisiert) wurde mit einer Lösung von 205 mg Chromtrioxyd in 5 Tropfen Wasser und 15 ml Eisessig versetzt. Der ausfallende braune Niederschlag war nach 16 Std. noch unverändert, ging aber bei der Zerstörung der überschüssigen Chromsäure mit Methanol in Lösung. Es wurde dann im Vakuum vollständig eingedampft, der grüne Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther im Apparat nach *Kutscher-Steudel* mehrere Std. extrahiert. Der Ätherextrakt hinterliess nach dem Trocknen und Eindampfen 191 mg Kristalle, Smp. 190–198°. Sublimation im Hochvakuum bei 160° und anschliessende Kristallisation aus Methanol-Äther lieferte 110 mg (55%) des farblosen Ketons XIIb, Smp. 208–210° unter Ausbildung von Nadeln ab 140°.

$C_9H_{16}O_3N_2$ Ber. C 53,98 H 8,06 O 23,97%
Gef. „ 54,22 „ 7,89 „ 24,10%

Das Keton (XIIb) liess sich auch durch Extraktion des obigen grünen Rückstandes der Chromsäure-Oxydation mit Chloroform in etwas geringerer Ausbeute gewinnen.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr *E. Thommen*) ausgeführt.

SUMMARY.

The synthesis of the novel polyfunctional system 2-hydroxy-3,4-diamino-pentane is reported and various acyl derivatives are described. Oxidation of the latter yields α,β-diacylamino ketones, which are readily reduced back to alcohols.

The absence of ring-chain tautomerism in 2-hydroxy-3,4-bis-acetylamino-pentane (VII) involving the hydroxyl and one of the acyl groups has been demonstrated by quantitative IR.-absorption spectroscopy.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

[1]) *F. Feigl*, „Qualitative Analysis by Spot Tests", Elsevier Publishing Co. Inc., New York 1947, S. 324.