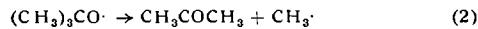


Die relative Reaktivität von Methanol, Äthanol und Isopropanol gegenüber tert.-Butoxyradikalen bei 135 °C wurde aus dem Verhältnis tert. Butanol/Aceton, die nach Gl. (1) bzw. (2)



entstehen können, ermittelt¹⁾:

$$k_1/k_2 = [\text{tert. } C_4H_9OH]/[CH_3COCH_3][R_1R_2CHOH]$$

Alkohol	einges. DTBP*) [Gew.-%]	Butanol [Gew.-%]	Aceton [Gew.-%]	Aldehyd [Gew.-%]	Ausb. Butanol + Aceton ⁵⁾	$\frac{k_1}{k_2}$
Methanol .	4,71	2,9	1,32	—	96	0,086
Äthanol ...	5,00	4,0	1,01	0,10	104	0,22
Isopropanol	4,75	4,5	2,30	—	155 ⁶⁾	1,60 ⁷⁾

*) Di-tert.-butylperoxyd.

Tabelle 1. Relative Reaktionsfähigkeit einiger Alkohole gegenüber tert. Butoxyradikalen. Tert. Butanol wurde nach Joffe und Borisow²⁾, Aceton nach Schulthes³⁾ bestimmt, außerdem bei der Zersetzung in Äthanol Acetaldehyd nach Siggia und Segal⁴⁾

Ein Vergleich mit den von Williams¹⁾ angegebenen Reaktivitäten von CH-Bindungen ergibt, daß die benachbarte OH-Gruppe die Reaktivität einer CH-Bindung um ungefähr das zwei- bis fünf- fache erhöht.

Die Reaktion läßt sich präparativ gestalten, indem ein Gemisch von Di-tert.-butylperoxyd und Alkohol im Molverhältnis 1:20 im Autoklaven bzw. unter Rückfluß 10 h auf 140 °C erhitzt wird. Bei der thermischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in zwei Alkoholen erhält man die drei möglichen Dehydro-dimerisationsprodukte. Das Maximum an unsymmetrisch substituiertem 1,2-Glykol entsteht, wenn die Konzentration der beiden Alkohole dem Verhältnis ihrer Reaktivität gegenüber tert.-Butoxyradikalen umgekehrt proportional ist.

Alkohol	Ausb. ⁶⁾ [%]	Glykol
Methanol	26	Glykol
Äthanol	41	Butandiol-(2,3)
Isopropanol	14	Pinakon
Benzylalkohol	69	Hydrobenzoin ⁸⁾
Methanol	12	Glykol
+ Äthanol (2:1 Mol) ...	22	Propandiol-(1,2)
	14	Butandiol-(2,3)
Methanol	—	Glykol
+ Glykol (4:1 Mol)	28	Glycerin
	ca. 7	Erythrit ⁸⁾

Tabelle 2. Darstellung von Glykolen aus prim. und sek. Alkoholen mit Di-tert.-butylperoxyd

Vergrößerung des Alkoholüberschusses erhöht die Ausbeuten.

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 997]

1) Vgl. A. L. Williams u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 78, 1190 [1956]. — 2) B. W. Joffe u. A. J. Borisow, J. analyt. Chem. (russ.) 15, 227 [1960]. — 3) H. Schulthes, Angew. Chem. 47, 258 [1934]. — 4) S. Siggia u. E. Segal, Analytic. Chem. 25, 640 [1953]. — 5) Bezogen auf Di-tert.-butylperoxyd = 100. — 6) Durch das aus Isopropanol durch Oxydation entstehende Aceton wird die Ausbeute an Butanol + Aceton auf über 100 % erhöht. — 7) Berechnet unter Abzug der 100 % übersteigenden Acetonmenge. — 8) Vorwiegend Racemat.

C-Alkylierungen mit Mannich-Basen monocyclischer Phenole

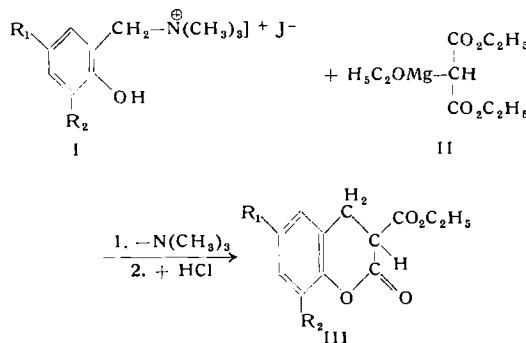
Von Doz. Dr. K. FRIEDRICH
und Dipl.-Chem. H. KREUSCHNER

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Kürzlich wurde über die Alkylierung von Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol mit dem N-Oxyd des 2,4-Dimethyl-6-dimethylaminomethyl-phenols berichtet¹⁾. 6,8-Dimethyl-3,4-dihydrocumarin-3-carbonsäure entsteht mit 56 % Ausbeute. Die Autoren erwähnen ohne nähere Angaben auch die Umsetzung des entsprechenden Phenol-Mannich-Basen-Jodmethyлат (Ic).

Nach unseren Erfahrungen ergeben die Umsetzungen der Jodmethyлатe von Phenol-Mannich-Basen mit Natriummalonester in Alkohol oder Dioxan nur geringe Ausbeuten. Die Verwendung von Äthoxymagnesium-malonester nach H. Lund²⁾ an Stelle der Natriumverbindung ist naheliegend. Tertiäre Indol-Mannich-Basen sind bereits erfolgreich mit Äthoxymagnesium-malonester im Molverhältnis von 1:1,2 bis 1:2,0 in Chlorbenzol oder anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen umgesetzt worden³⁾. Bei der Umsetzung tertiärer substituierter 2-Dimethylaminomethyl-phenole mit Äthoxymagnesium-malonester unter analogen Bedingungen erhielten wir nur Ausbeuten bis zu ca. 10 %.

Die leicht herstellbaren Jodmethyлатe (0,1 Mol) der tertiären Basen la-d alkylieren Äthoxymagnesium-malonsäure-diäthylester in siedendem Chlorbenzol dagegen mit Ausbeuten bis zu 75 % an III. Das abgespaltene Trimethylamin entweicht erst nach Erwärmen auf über 100 °C.



III	a	b	c	d
R ₁	H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅
R ₂	H	H	CH ₃	H
Fp [°C]	53–55	88–90	88–89	104–106
Std. n	10	8	15	8
Ausb. [%]	52,3	59,8	74,5	35,0

Nach Ablauf der Reaktionszeit zersetzen wir mit halbkonz. Salzsäure. Aus der organischen Phase destillieren wir das Chlorbenzol und eventuell einen Teil des nicht umgesetzten Malonesters i. Vac. ab. Aus dem Rückstand kristallisieren die substituierten 3,4-Dihydrocumarin-3-carbonsäureäthylester (III).

Durch Alkylierung des Äthoxymagnesium-Derivats des Formamino-malonsäure-diäthylesters gewinnt man DL-o-Tyrosin. Die Alkylierung des Malonesters mit dem Jodmethyлат des 4-Dimethylaminomethyl-phenols, das nicht durch Mannich-Reaktion darstellbar ist, ergibt β-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure, die sich jedoch nur schwierig reinigen läßt.

Eingegangen am 23. September 1960 [Z 987]

1) P. D. Gardner, H. S. Rafsanjani u. L. Rand, J. Amer. chem. Soc. 81, 3364 [1959]. — 2) H. Lund, A. U. Hansen u. A. F. Voigt, Kgl. Dan. Selsk. Math.-fys. Medd. 12, 9 [1933]; H. Lund, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 935 [1934]. — 3) E. C. Galloway, Amer. Pat. 2769814; Chem. Abstr. 51, 8144 [1957].

Darstellung von 4-Hydroxybenzyl-dimethylamin

Von Doz. Dr. K. FRIEDRICH
und Dipl.-Chem. H. KREUSCHNER

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Bislang ist 4-Hydroxybenzyl-dimethylamin (I) durch die nur mit geringer Ausbeute verlaufende Ätherspaltung von 4-Methoxybenzyl-dimethylamin (aus 4-Methoxybenzylbromid und Dimethylamin¹⁾) dargestellt worden. I ist nicht durch Mannich-Reaktion aus Phenol, Formaldehyd und Dimethylamin darstellbar, da der Substituent zuerst in die durch Bildung eines Chelatringes bevorzugte 2-Stellung des Phenols eintritt. I läßt sich aber aus 4-Hydroxybenzylalkohol (II) und Dimethylamin in Anwesenheit von Dimethylamin-hydrochlorid herstellen.

Man löst II in der eineinhalbfaulen molaren Menge 40-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung unter Zugabe der eineinhalbfaulen Menge Dimethylamin-hydrochlorid. Die Lösung wird einige Std. auf 40–60 °C erwärmt und der Überschuß an Dimethylamin durch Erhitzen auf dem Wasserbad entfernt. Abhängig von der Größe des Ansatzes (am besten 0,5 Mol II) scheidet sich beim Erhitzen nach einigen Stunden ein zähflüssiges, braun gefärbtes Öl aus, welches in Äther aufgenommen wird. Die wäßrige Lösung wird unter Zusatz von Kochsalz mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknet man mit Kaliumcarbonat und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit wenig frischem Äther versetzt. Nach 2 Tagen ist I mit etwa 50 % Ausbeute kristallisiert. Weitere Mengen an I können nach Stehenlassen der Mutterlauge, eventuell nach Eingehen erhalten werden. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äther, Fp 106–108 °C.

Eingegangen am 23. September 1960 [Z 988]

1) E. Stedmann, J. chem. Soc. [London] 1927, 1902.