

dingt. Offenbar sind hier energetische und geometrische Faktoren (Symmetrie) viel wichtiger.

Eingegangen am 21. Januar 1963 [Z 434]

[1] Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat (sehr empfindlich gegen O_2): *R. Kuhn u. H. Kainer*, Chem. Ber. 85, 498 (1952); 2,3-Biphenylen-(2,2')-5-phenyl-tetrazolium-Radikal (sehr empfindlich gegen H^+ u.a.): *R. Kuhn u. D. Jerchel*, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 (1952).

Hydrierung von o-Nitro-benzonitril zu Anthranilamid

Von Dr. H. Moll, Prof. Dr. H. Musso und cand. chem. H. Schröder

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Lausanne und Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Bei der Hydrierung über Palladium oder Platin in Methanol nimmt o-Nitro-benzonitril (1) in 30 min 3 Mol Wasserstoff auf. o-Amino-benzamid (2) wird mit 90 % Ausbeute isoliert [1]. Hydriert man (1) in Gegenwart von schwerem Wasser (14,1 % ^{18}O) [2], so wird in (2) kein ^{18}O eingebaut (0,00 % ^{18}O); unterwirft man (2) den gleichen Hydrierbedingungen, so isoliert man es unmarkiert wieder (0,05 % ^{18}O).

Bei der Hydrolyse von o-Amino-benzonitril (3) in schwerem Wasser erhält man markiertes (2) (13,3 % ^{18}O). Eine katalytische Hydrolyse des Nitrils durch am Katalysator adsorbier-tes Hydrierwasser ist auszuschließen, denn dieses müßte in 30 min wenigstens teilweise mit dem zugesetzten markierten Wasser austauschen. Außerdem wird (3) bei der Hydrierung in Gegenwart von Wasser nicht verseift.

Der Amidsauerstoff in (2) stammt also nicht aus dem bei der Hydrierung gebildeten Wasser, sondern ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe greift die Nitrilgruppe von (1) während der Hydrierung an.

Eingegangen am 28. Januar 1963 [Z 441]

[1] *H. Rupe u. H. Vogler*, Helv. chim. Acta 8, 832 (1925).

[2] Der natürliche ^{18}O -Gehalt ist von den Analysenwerten abge-zogen. Analysenmethode nach *H. Dahn, H. Moll u. R. Menasse*, Helv. chim. Acta 42, 1225 (1959).

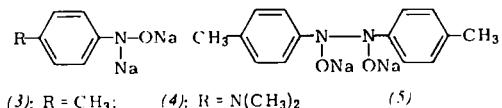
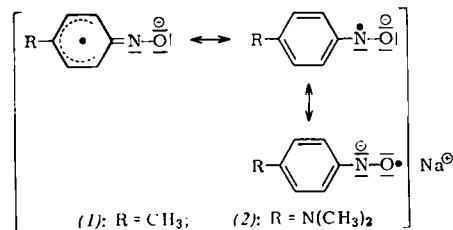
Stabile Radikale durch Addition von Natrium an aromatische Nitroso-Verbindungen

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. S. M. Hage

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Wie wir fanden, addiert p-Nitroso-toluol beim Schütteln mit Natriumpulver in trockenem Äther unter Stickstoff bei 5–10 °C sehr rasch ein Äquivalent Natrium unter Bildung eines tiefgrünen, in Äther anscheinend nur kolloidal löslichen Radikals (1). Daß das ungepaarte Elektron in beträchtlichem Maße am Phenylrest auftritt, zeigt das linienreiche ESR-Spektrum [1]. – Bei 1 h Schütteln mit überschüssigem Natrium geht (1) in das rotbraune, ätherunlösliche (3) über, das beim Schütteln mit 0,5 Mol Sauerstoff das grüne Radikal zurückbildet.

In Tetrahydrofuran führt die gleiche Umsetzung zu einer roten Lösung von (3), die bei dosierter Sauerstoffzugabe in eine klare tiefgrüne Lösung von (1) übergeht. In dieser Lö-sung liegen etwa 25 % des Natriumaddukts als Radikal vor (ESR-Messung). Somit dürfte (1) mit dem nichtradikalischen Dimeren (5) im Gleichgewicht stehen. Bei der Hydrolyse von (1) bildet sich p,p'-Azoxytoluol in 48 % Ausbeute, und zwar ganz überwiegend die cis-Form [2]; aus (3) entsteht N-[p-Tolyl]hydroxylamin.



p-Nitroso-dimethylanilin verhält sich gegen Natrium wie p-Nitrosotoluol; das Radikal (ESR-Spektrum) (2) ist blau-stichig grün, die nichtradikalische Verbindung (4) rot. – Beim Nitrosobenzol ist uns der Nachweis einer radikalischen Mononatriumverbindung noch nicht gelungen.

Eingegangen am 29. Januar 1963 [Z 439]

[1] Elektronenspinresonanz. Vgl. *Th. Kauffmann u. S. Hage*, An-gew. Chem. 73, 680 (1961).

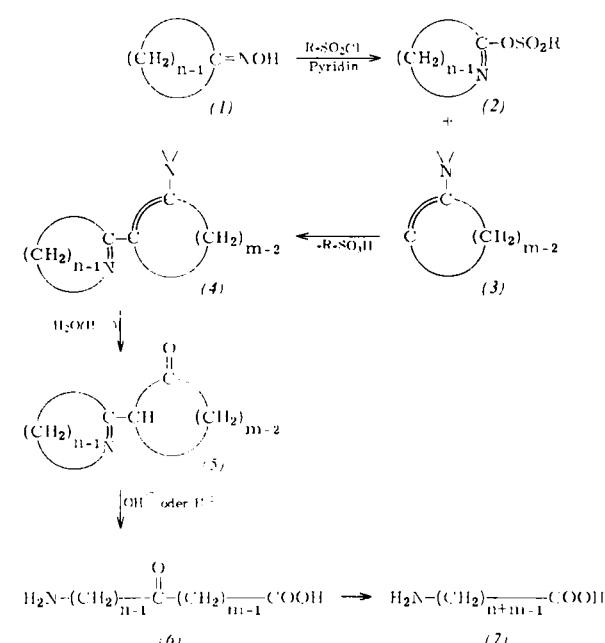
[2] *E. Müller*, Liebigs Ann. Chem. 495, 132 (1932).

Acylierung von Enaminen mit Lactimsulfonsäureestern [1]

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Lücke, Dr. V. Meuer [2] und cand. chem. W. Gräßmann

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die glatte Acylierung von Enaminen mit Carbonsäure-chloriden [3] läßt sich auch auf Imidosulfonsäureester (2) übertragen, die z. B. durch Beckmann-Umlagerung cyclischer Keton-oxime (1) entstehen und mit Enaminen (3) zu



kondensiert werden. Das isolierbare (4) spaltet sich in ver-dünnter Säure zum ebenfalls faßbaren Imino-keton (5) [4], welches bei geeigneten Ringgrößen mit Alkali oder starken Säuren zur ω -Amino-keto-säure (6) aufgespalten wird. Durch Reduktion entstehen schließlich langkettige ω -Aminocarbon-

Tabelle 1. Reaktion (2) + (3) $\xrightarrow{\text{H}^{\oplus}}$ (4) $\xrightarrow{\text{OH}^{\ominus}}$ (5) $\xrightarrow{\text{OH}^{\ominus}}$ (6)

(2)	(3)	Prod.	Ausb. [%]	Kp oder Fp [°C/Torr]
C ₆	C ₈	(4)	57	144–150/0,01
C ₆	C ₁₃	(4)	54	133–155/0,007
C ₆	C ₁₀	(4)	38	148–156/0,02
C ₆	C ₁₂	(5)	43	150–155/0,03
C ₇	C ₆	(5)	57	120–125/0,2
C ₆	C ₆	(6)	94 [a]	136–137 [b]
C ₈	C ₆	(6)	74 [a]	168–169

[a] Berechnet für den Schritt (5) \Rightarrow (6).

[b] Hydrochlorid.

säuren (Beispiele s. Tabelle 1) 12-Amino-7-keto-dodecan-säure (6) ergibt mit Hydrazin 12-Amino-dodecansäure (7) in 75% Ausbeute (Fp 179–181°C).

Eingegangen am 7. Februar 1963 [Z 445]

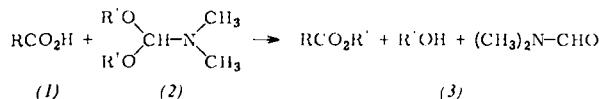
- [1] Synthesen mit Enaminen X; IX. Mitt. S. Hünig u. W. Eckardt, *Chem. Ber.* 95, 2493 (1962).
 [2] V. Meuer, Dissertation, Universität Würzburg, 1962.
 [3] Vgl. M. Coenen, *Angew. Chem.* 61, 11 (1949); G. Stork, R. Terrell u. J. Szumszkowicz, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2029 (1954); S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, *Chem. Ber.* 90, 2833 (1957) und spätere Arbeiten; F. Aylward u. M. Sawistowska, *Chem. and Ind.* 1961, 404, 433.
 [4] Hier sind tautomere Formen möglich.

Veresterung von Carbonsäuren mit Amidacetalen

**Von H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, Dr. J. Schreiber
und Prof. Dr. A. Eschenmoser**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen in der Peptidreihe haben wir festgestellt, daß Acetale des Dimethylformamids (2) [1] präparativ wertvolle Reagenzien zur Veresterung von Carbonsäuren sind.



Benzoesäure (Konzentration: 0,4 M) reagiert [2] mit zwei Äquivalenten Dimethylformamid-diäthylacetal unter folgenden Bedingungen in jeweils über 90 % Ausbeute [3] zu Benzoesäure-äthylester: in Methylenchlorid, 5 h, 40 °C; in Benzol, 1 h, 80 °C; in Acetonitril, 36 h, Raumtemperatur.

Tabelle 1. Veresterung von Aminosäure- und Dipeptid-Derivaten (1) mit Dimethyl-formamidacetalen des Benzyl- und p-Dodecyl-benzylalkohols [(4) bzw. (5)]

(I) [Mol/l]	Acetal, [Äquiv.]	Lösungsm., Temp., Dauer [h]	Ester		
			Fp [°C]	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃	Ausb. [b] [%]
N-DOBC-L-Val [a] [0,014]	(4) [1, 5]	Benzol, 80 °C, 1,5	63	0 °	97
N(2)-DOBC-L-Try [0,015]	(4) [1, 6]	Benzol 80 °C, 1,5	90	+12,0 °	78
N-DOBC-Gly-L-Leu [0,016]	(4) [1, 6]	Benzol, 80 °C, 1	57	- 6,2 °	73
N-DOBC-L-Phe [0,067]	(5) [1, 3]	CH ₂ Cl ₂ , 20 °C, 18	93	+ 5,2 °	84
N(2)-DOBC-L-Try [0,086]	(5) [1, 3]	CH ₂ Cl ₂ , 20 °C, 50	109	+ 6,2 °	68
N-DOBC-L-Phe-L-Ala [0,051]	(5) [1, 3]	CH ₂ Cl ₂ , 20 °C/120	109	+ 2,4 °	75

[a] $\text{DOBC} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$. Herstellung dieser Derivate:
H. Peter, H. Büchi u. L. Loeffler, unveröffentlicht

[b] Kristallisiertes, analysenreines, dünnsschicht-chromatographisch einheitliches Material.

Die Veresterung von Benzoesäure mit dem Acetal aus Dimethylformamid und (+)-S-Butan-2-ol in Benzol bei 80°C oder in Acetonitril bei Raumtemperatur verlief unter praktisch volliger Inversion. Das bestätigt die Auffassung, daß die

Reaktion in einer Alkylierung des Carboxylat-Sauerstoffes besteht. In Übereinstimmung mit dem S_N2 -Charakter der Umsetzung ließ sich Benzoesäure mit dem Acetal aus Dimethylformamid und Neopentylalkohol nicht verestern. Dagegen lieferte die gegenüber $A_{Ac}2$ -Veresterung sterisch gehinderte 2.4.6-Trimethylbenzoesäure mit Dimethylformamid-diäthylacetal den Äthylester fast ebenso schnell wie Benzoesäure.

Unsere Erfahrungen über die Veresterung von Aminosäure- und Dipeptid-Derivaten mit den Dimethylformamid-acetalen des Benzyl- und p-Dodecyl-benzylalkohols [(4) bzw. (5)] sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Der nach Entfernung der N-Schutzgruppe des N-DOBC-L-Valinbenzylesters mit Trifluoressigsäure [4] isolierte Benzylester des L-Valinhydrochlorids (Ausbeute: 83 %) entsprach im Schmelzpunkt (138 °C) und in der spezifischen Drehung (+9,7 ° in Pyridin) den in der Literatur angegebenen Daten [5].

Die Dimethylformamid-acetale wurden aus dem Diäthyl- [1] oder Dimethylacetal [6] durch Umacetalisierung [1] gewonnen. Dieses Verfahren versagte beim p-Nitrobenzylalkohol.

Eingegangen am 4. Februar 1963 [Z 450]

- [1] *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp*, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
 - [2] *W. Häusermann*, Diplomarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 1962.
 - [3] Durch Rückgewinnung der unveresterten Benzoesäure ermittelt.
 - [4] *F. Weygand u. K. Hunger*, Chem. Ber. 95, 1 (1962).
 - [5] *J. Shields, W. H. McGregor u. F. Carpenter*, J. org. Chemistry 26, 1491 (1961).
 - [6] *H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen*, Angew. Chem. 73, 493 (1961).

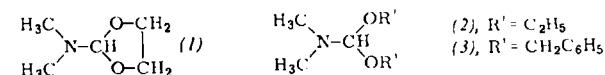
Die Reaktion von Carbonsäuren und Phenolen mit Amidacetalen

Von Dr. Helmut Vorbrüggen [*]

Department of Chemistry, Stanford University,
Stanford, California (USA)

Sterisch ungehinderte Ketone reagieren mit dem cyclischen Äthylenacetal des Dimethylformamids (1) [2] unter Säurekatalyse zu den cyclischen Äthylenketalen [1]. Die dabei als Katalysator verwendete Carbonsäure (Essigsäure oder Trimethyllessigsäure) bildet in einer Konkurrenzreaktion die entsprechenden Glykolester [1]. Wir haben daher die Reaktionen der Amidacetale mit Carbonsäuren und Phenolen untersucht.

Ein Überschuß von 3-4 Mol des Diäthylacetals des Dimethylformamids (2) [2] reagiert in polaren Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform oder abs. Äthanol) unter milden Bedingungen mit Carbonsäuren und Phenolen zu Estern bzw. Äthern. Nach Zugabe des schwach basischen Reagens zur Lösung der Carbonsäuren fallen oft ölige Salze aus, die sich aber nach kurzer Zeit lösen. Das Dibenzylacetal des Dimethylformamids (3), das durch Ummacetalisierung mit Benzylalkohol aus dem Diäthylacetal erhalten wird, liefert analog die Benzylester oder Äther. Mit anderen primären oder sekundären Alkoholen können weitere Reagentien dargestellt werden [2].



Die in Tabelle 1 zusammengestellten ersten, orientierenden Versuche wurden mit 0,5 bis 20 mMol Substanz unternommen. Die Ausbeuten sollten bei flüchtigen Estern beim Arbeiten mit größeren Mengen höher sein.