

Tabelle 1. Reaktion (2) + (3) $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ (4) $\xrightarrow{OH^{\ominus}}$ (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-dodecansäure (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. Szumskovicz, 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.

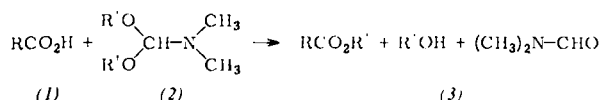
[4] Hier sind tautomere Formen möglich.

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 Reagentien zur Veresterung von Carbonsäuren sind.



Benzoessäure (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 Dimethylformamidacetalen des Benzyl- und p-Dodecyl-benzylalkohols [(4) bzw. (5)]

(1) [Mol/l]	Acetal, [Äquiv.]	Lösungsm., Temp., Dauer [h]	Ester		
			Fp [°C]	[α] _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(α)-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(α)-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] DOBC = CH₃–(CH₂)₉–O––CH₂–O–CO–. Herstellung dieser Derivate: H. Peter, H. Büchi u. L. Loeffler, unveröffentlicht.

[b] Kristallisiertes, analysenreines, dünn-schicht-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 völliger 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. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).

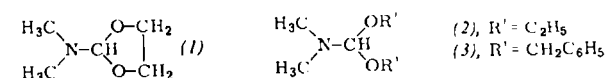
Die Reaktion von Carbonsäuren und Phenolen mit Amidacetalen

Von Dr. Helmut Vorbrüggen [*]

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

Sterisch ungehinderte Ketone reagieren mit dem cyclischen Äthylencacetal des Dimethylformamids (1) [2] unter Säurekatalyse zu den cyclischen Äthylencacetalen [1]. Die dabei als Katalysator verwendete Carbonsäure (Essigsäure oder Trimethyllessigsäure) bildet in einer Konkurrenzreaktion die entsprechenden Glykolester [1]. Wir haben daher die Reaktionen der Amidacetalen 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 Umacetalisierung 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.

Tabelle 1. Umsetzungen von Carbonsäuren und Phenolen mit dem Diäthyl- (2) oder Dibenzylacetal (3) des Dimethylformamids

Carbonsäure oder Phenol	Acetal, Lösungsm.	Reaktions-		Produkt, Fp [°C]	Ausb. [%]
		Temp. [°C]	Dauer [Std.]		
Pyridin-3-carbonsäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	16	Ester	81
Adipinsäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	24	Diester	75
o-Hydroxybenzoesäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	36	Ester	93
Fumarsäure	(3) CH ₂ Cl ₂	22	35	Diester 62–63	81
β-Naphthoesäure	(3) (CH ₂ Cl) ₂	84	3	Ester [3] 63–63,5	92
Phenol	(3) (CH ₂ Cl) ₂	84	46	Äther	64
2,4,6-Trichlorphenol	(2) CH ₂ Cl ₂	22	37	Äther 43–44	87

Amidacetale reagieren also mit Säuren und Phenolen ähnlich wie aliphatische Diazoverbindungen, aber langsamer. Die flüssigen Amidacetale sind stabile Verbindungen und lassen sich bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt aufbewahren. Sie erlauben eine Reaktion unter schwach basischen Bedingungen, kondensieren aber leicht mit aktiven Methylengruppen [2]. Mit alkoholischen Hydroxylgruppen findet leicht eine Umacetalisierung statt. Versuche, die Amidacetale und die noch nicht beschriebenen Thioacetale des Dimethylformamids für die Darstellung von Estern der Phosphorsäure zu verwenden, sind im Gange.

Eingegangen am 4. Februar 1963 [Z 443]

[*] Ich danke Professor *Djerassi* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Professor *W. S. Johnson* für sein freundliches Interesse.

[1] II. Mitteilung über Reaktionen der Amidacetale. – I. Mitteilung: *H. Vorbrüggen*, *Steroids* 1, 45 (1963).

[2] *H. Meerwein*, *W. Florian*, *N. Schön* u. *G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).

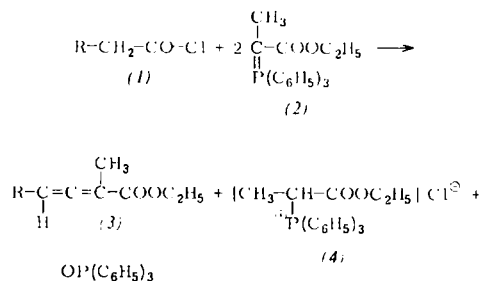
[3] Diese Substanz ist noch nicht beschrieben worden. Sie wurde durch Analyse und IR-Spektrum charakterisiert.

Neue Synthese von Allencarbonsäureestern

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann
und Dipl.-Chem. H. Hartung

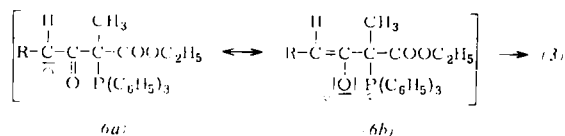
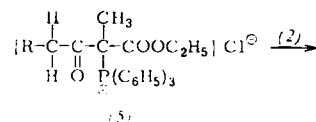
Institut für Organische Chemie der TH München

Triphenylphosphin-(2-methyl)-carboäthoxy-methylen (2) gibt mit Säurechloriden (1)



Allencarbonsäureester (3), Triphenyl-(1-methyl)-carboäthoxy-methyl-phosphoniumchlorid (4) und Triphenylphosphinoxid.

Aus (1) und (2) entsteht zunächst ein acyliertes Phosphoniumsalz (5), aus dem (2) in γ-Stellung zum P-Atom ein



Proton eliminiert. Das mesomere Carbanion (6) geht in (3) über. Die Ausbeute zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Reaktion (1) + (2) → RCH=C=CCH₃-COOC₂H₅ (3)

Nr.	(1) = Chlorid der	R	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
1	Essigsäure	H	52/11	59
2	Buttersäure	C ₂ H ₅	70/11	55
3	n-Caprinsäure	C ₈ H ₉	97/11	66
4	Önanthsäure	C ₉ H ₁₁	109/11	80
5	Hydrozimtsäure	C ₆ H ₅ -CH ₂	114/1	51

Das IR-Spektrum aller angegebenen Ester (3) zeigt bei 1950 cm eine ausgeprägte Allenbande. Die aus Hydrozimtsäure entstehende Verbindung (Nr. 5 der Tabelle) polymerisiert zum Teil beim Destillieren. Aus Phenylessigsäure erhält man einen Allencarbonsäureester mit R=C₆H₅, der nur in Lösung beständig ist und beim Eindampfen vollständig polymerisiert.

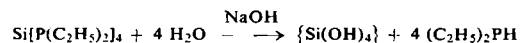
Eingegangen am 8. Februar 1963 [Z 446]

Silicium-tetrakis-diäthylphosphid

Von Prof. Dr. G. Fritz [1] und Dr. G. Poppenburg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

In Fortführung der Untersuchungen über Derivate des SiH₃PH₂ [2] konnte durch Umsetzung von SiCl₄ mit LiP(C₂H₅)₂ (1:4) das Si[P(C₂H₅)₂]₄ (1) erhalten werden, Kp ~ 160°C, 1 mm. Neben (1) bilden sich beträchtliche Mengen [(C₂H₅)₂P]₂. (1) wird mit Alkali nach



abgebaut. Die Reaktion verläuft beim Erwärmen quantitativ. Das entstehende HP(C₂H₅)₂ (2) wird von HgCl₂-Lösung als schwer lösliches (C₂H₅)₂PHgCl gebunden, über das (2) durch anschließende jodometrische Titration quantitativ zu bestimmen ist. (1) ist an der Luft selbstentzündlich und äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Eingegangen am 10. Februar 1963 [Z 456]

[1] Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen.

[2] *G. Fritz*, *Z. anorg. allg. Chem.* 280, 332 (1955); *G. Fritz* u. *G. Poppenburg*, *Angew. Chem.* 72, 208 (1960); *G. Fritz*, *G. Poppenburg* u. *M. G. Rocholl*, *Naturwissenschaften* 49, 255 (1962); *G. Fritz* u. *G. Poppenburg*, *ibid.* 49, 449 (1962).

Explosion bei der Vernichtung von Dimethylsulfat mit Ammoniak

Von Dr. H. Lindlar

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel

Wegen seiner Giftigkeit muß überschüssiges Dimethylsulfat nach Methylierungen vernichtet werden. Dafür wird in der Literatur vielfach Ammoniak empfohlen. Durch eine Fehlmanipulation wurden ca. 1 1/2 l Dimethylsulfat und 1 bis 2 l