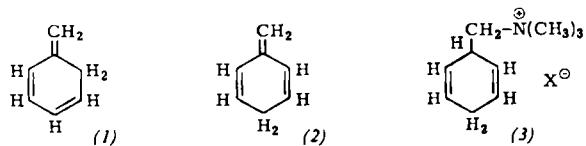
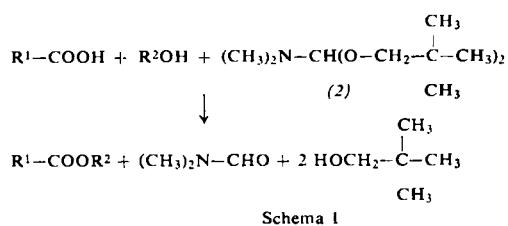


Immonium-Ions [(1), R<sup>2</sup> = Neopentyl] im S<sub>N</sub>2-Alkylierungsschritt – eine nach Schema 1 ablaufende Veresterung von Carbonsäuren mit solchen Alkoholen vermitteln kann, deren Alkoxy-immonium-Ionen (1) rasch alkylieren. Wir haben diese Möglichkeit an einigen Aminosäure-Derivaten für p-Dodecyl-benzylalkohol (3) und p-Methoxy-benzylalkohol (4) geprüft; die Resultate sind in Tabelle I mitgeteilt.



Letzteres wird mit gepulvertem KOH erhitzt, und die entstandenen Dämpfe in gekühlten Äther geleitet.

Man erhält eine Lösung mit UV-Absorption bei 242 m $\mu$  mit Schulter bei 247 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,4 (Berechnung der Konzentration durch Umlagerung in Toluol); außerdem entsteht Toluol. Mit Spuren von Mineralsäure verschwindet die Absorption bei 242 m $\mu$ , wobei sich die Toluol-Menge erhöht. (2) ließ sich durch präparative Gaschromatographie soweit anreichern, daß ein NMR-Spektrum aufgenommen werden

Tabelle 1. Veresterung von Carbonsäuren mit 1,1 Äquivalenten (3) oder (4) durch 1,3 Äquivalente (2) bei Raumtemperatur.

R <sup>1</sup> -COOH [Mol/l]		R <sup>2</sup> OH	Lösungs- mittel	Zeit [h]	R <sup>1</sup> -COOR <sup>2</sup>		
					Fp [°C]	[α]D [°]	Ausb. [a] [%]
N-DOBC-Phe [b]	0,16	(3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	46	91	+4,2 (CHCl <sub>3</sub> )	90
N-DOBC-Ala	0,15	(3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	43	70	-1 (CHCl <sub>3</sub> )	83
N-DOBC-Gly	0,15	(3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47	76		86
N-DOBC-Gly-Gly	0,15	(3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	144	118		72
N-DOBC-Gly-Gly-Gly	0,10	(3)	Benzol	[c]	160		75
N-DOBC-Phe-Ala	0,22	(3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	53	108	+3,0 (CHCl <sub>3</sub> )	78
N-DOBC-Phe	0,12	(4)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41	61	-7,6 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	80
N-DOBC-Val	0,24	(4)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47	42	-14,3 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	73
N-DOBC-Gly	0,24	(4)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47	69		75
N-Z-Gly [b]	0,26	(4)	CHCl <sub>3</sub>	47	61		74
H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> COOH	0,19	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	46			96 [d]

[a] Kristallisiertes, dünnenschicht-chromatographisch einheitliches Material.

[b] DOBC =  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$   
 $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ .

[c] Wegen Schwerlöslichkeit 48 h bei 80 °C und anschließend 72 h bei Raumtemperatur behandelt.

### [d] Unveränderte Benzoesäure

Das Verfahren hat gegenüber der Verwendung der von (3) oder (4) abgeleiteten DMF-acetale den Vorteil, praktisch nur ein Äquivalent des Alkohols zu benötigen und im optimalen Fall nur flüchtige Nebenprodukte zu liefern.

konnte. Man erkennt das geforderte Protonenverhältnis von 4:2:2. Die vier vinylichen Protonen am Ring geben Signale zwischen 3,7 und 4,5  $\tau$ , die Exomethylen-Gruppe bei 5,35  $\tau$  und die Protonen am gesättigten Kohlenstoffatom bei 7,06  $\tau$ . Eine Verwechslung mit (1) ist ausgeschlossen, da dieses ein Absorptionsmaximum bei 303  $\text{m}\mu$  aufweist.

Eingegangen am 21. Oktober 1963 [Z 697]

[1] E. C. Horning, *Chem. Rev.*, 33, 89 (1943).

[2] *W. J. Bailey u. R. A. Baylouny, J. org. Chemistry 27, 3476 (1962).*

## Verhalten von Säureamiden gegen Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. J. Sobel

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

- [1] *H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber u. A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 75, 296 (1963).
- [2] *H. Brechbühler*, *Dissertation, ETH Zürich* (1963).
- [3] *H. Vorbrüggen*, *Angew. Chem.* 75, 297 (1963).
- [4] *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).
- [5] *Vgl. F. Cramer u. H.-J. Baldau*, *Chem. Ber.* 92, 370 (1959).

### 1-Methylen-cyclohexadien-(2,5)

Von Prof. Dr. H. Plieninger und Dipl.-Chem. W. Maijer-Borst

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Existenz der beiden Toluol-Isomeren (1) und (2) schien lange äußerst unwahrscheinlich [1]. Kürzlich wurde jedoch 5-Methylen-cyclohexadien-(1,3) (1) von *W. J. Bailey* und *R. A. Baylouny* [2] als eine Verbindung erkannt, die bei tiefer Temperatur und in verd. Lösung durchaus beständig ist.

Wir haben jetzt das 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (2) aus 1,4-Dihydrobenzoësäure über das Säurechlorid, Dimethylamid, Reduktion zu N-Dimethyl-1,4-dihydrobenzylamin und Methylierung zum quartären Salz (3) darstellen können.

Wie Versuche mit N-Caproyl-piperidin, N-Benzoyl-piperidin [1], N-Benzyl-pyrrolidon-(2), Glycyl-L-prolin und Glycyl-L-4-hydroxyprolin zeigen, werden N,N-dialkylierte Säureamide [Gruppe  $-\text{CO}-\text{N}(\text{Alk})_2$  (1)] durch 1 stdg. Einwirkung von Natriumhydrazid in hydrazinhaltigem Äther bei  $\approx 0^\circ\text{C}$  und anschließende Hydrolyse mit Wasser praktisch quantitativ gespalten [2].



Amide (z. B. Pyrrolidon-(2), Diglycyl-glycin bzw. Capron-säureamid, Asparagin) mit den Gruppen  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Alk}$  (2) und  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  (3), die mesomere Anionen bilden können, sind unter diesen Bedingungen beständig. – Die Erwartung, daß sich dementsprechend Amide, die neben (1) die Gruppe (2) oder (3) enthalten, mit Natriumhydrazid selektiv an (1)

