

Immonium-Ions [(1), R² = Neopentyl] im S_N2-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 1 mitgeteilt.

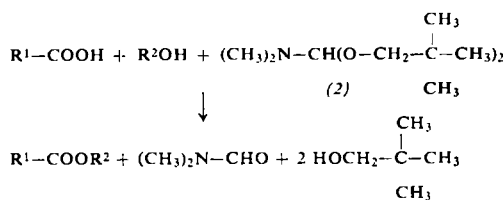


Tabelle 1. Veresterung von Carbonsäuren mit 1,1-Äquivalenten (3) oder (4) durch 1,3 Äquivalente (2) bei Raumtemperatur.

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

[a] Kristallisiertes, dünn-schicht-chromatographisch einheitliches Material.

[b] DOBC = CH₃–(CH₂)₉–O–C₆H₄–CH₂–O–CO–
Z = C₆H₅–CH₂–O–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.

Eingegangen am 21. Oktober 1963 [Z 606]

[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. Baldauf, *Chem. Ber.* 92, 370 (1959).

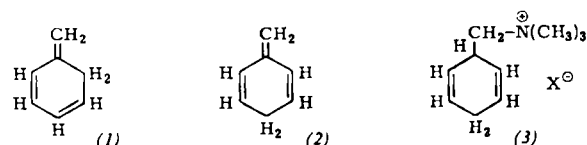
1-Methylen-cyclohexadien-(2.5)

Von Prof. Dr. H. Plieninger und Dipl.-Chem. W. Maier-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-Dihydrobenzoesäure über das Säurechlorid, Dimethylamid, Reduktion zu N-Dimethyl-1.4-dihydrobenzylamin und Methylierung zum quartären Salz (3) darstellen können.



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

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

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

Eingegangen am 21. Oktober 1963 [Z 607]

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

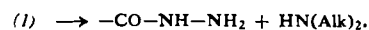
[2] W. J. Bailey u. R. A. Baylouny, *J. org. Chemistry* 27, 3476 (1962).

Verhalten von Säureamiden gegen Natriumhydrazid

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

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

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 –CO–N(Alk)₂ (1)] durch 1 stdg. Einwirkung von Natriumhydrazid in hydrazinhaltigem Äther bei ≈0 °C und anschließende Hydrolyse mit Wasser praktisch quantitativ gespalten [2].



Amide (z. B. Pyrrolidon-(2), Diglycyl-glycin bzw. Capronsäureamid, Asparagin) mit den Gruppen –CO–NH–Alk (2) und –CO–NH₂ (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)

