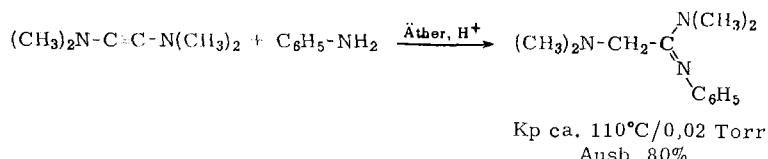
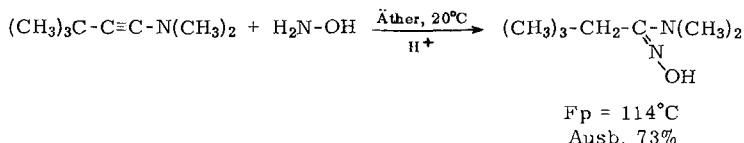


3. Anlagerung von Aminen

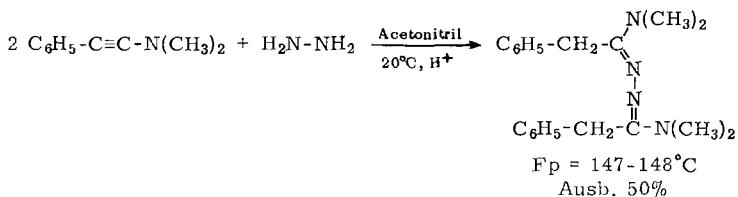
a) Amine



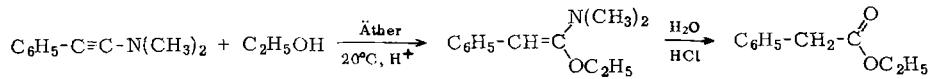
b) Amidoxime



c) Amidhydrazone



4. Anlagerung von Alkohol



Eingegangen am 11. Mai 1964 [Z 746]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] VIII. Mitteilung über Heterosubstituierte Acetylene. — VII. Mitteilung: H. G. Viehe, S. I. Miller u. J. I. Dickstein, Angew. Chem. 76, 537, (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[1a] Für den experimentellen Teil.

[2] H. G. Viehe u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[3] R. Buyle u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 76, 572 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[4] Für dieses Experiment danken wir Dr. F. Eloy.

[5] Stimmt mit authentischem Präparat überein.

Peptidsynthesen mit Inaminen [1]

Von Dr. R. Buyle und Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates,
Brüssel (Belgien)

Inamine sind ausgezeichnete Anhydrierungsreagentien [2]. Unter anderem gelingt in ihrer Gegenwart leicht die Synthese von Carbonsäureamiden aus Aminen und Carbonsäuren. Wie die folgenden Beispiele zeigen, erhält man auf gleiche Weise praktisch quantitative Ausbeuten an Peptiden.

1. Zu einer Lösung von 1,27 g Biscarbobenzoxy-L-cystin und 0,8 g Dimethyl-L-aspartat in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 35–40 °C im Verlauf von 1 Std. eine Lösung von 1 g Dimethylamino-phenylacetylen oder Dimethylamino-t-butyl-acetylen in 25 ml Tetrahydrofuran. Man erhält Biscarbobenzoxy-L-asparaginsäure-dimethylester (Fp = 82°C aus Äther/Petroläther) mit einer Ausbeute von 99 % (1,95 g).

2. Die Umsetzung von 1,50 g γ-Methyl-carbobenzoxy-L-glutamat mit 0,80 g Dimethyl-L-aspartat ergibt unter gleichen Bedingungen 2,1 g = 97 % des Peptids.

Eingegangen am 11. Mai 1964 [Z 747]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] IX. Mitteilung über Heterosubstituierte Acetylene. — VIII. Mitteilung: [2].

[2] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol aus 4-Cyclooctenyl-methyl-toluolsulfonat

Von Doz. Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. W. Kaiser

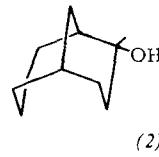
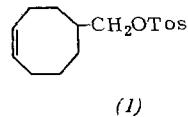
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Acetolyse von 4-Cycloheptenylmethyl-p-brombenzolsulfonat entsteht Bicyclo[3.2.1]oct-2-yl-acetat [1]. Die transannulare Beteiligung der Doppelbindung führt auch bei der Solvolyse von 4-Cyclooctenylmethyl-Derivaten zu bicyclischen Reaktionsprodukten.



Das aus 4-Cyclooctencarbonsäure [2] leicht zugängliche 4-Cyclooctenylmethanol (p-Nitrobenzoat, Fp = 52–53°C) wurde in sein Tosylat (1), Tos = $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Fp = 29 bis 30°C, übergeführt und dieses in Gegenwart von Natriumacetat in absolutem Eisessig 48 Stunden auf 60°C erhitzt.

Nach Reduktion der gebildeten Acetate mit LiAlH₄ wurden (neben nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen) 60 % einer Alkoholfaktion erhalten, die überwiegend aus Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol (2) [3] bestand. Die Oxydation der Alko-



hole ergab neben Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on [3,4] 18 % eines weiteren Ketons, bei dem es sich vermutlich um Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on handelte.

Die Beteiligung der Doppelbindung zeigte sich auch in der Acetolysegeschwindigkeit von (1). Die Reaktion verläuft fünfzigmal schneller als die Acetolyse des Cyclooctenylmethyl-toluolsulfonates.

Eingegangen am 29. Mai 1964 [Z 744]

[1] G. LeNy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 1526 (1960); vgl. auch S. Winstein u. P. Carter, J. Amer. chem. Soc. 83, 4485 (1961).

[2] G. Stork u. H. K. Landesman, J. Amer. chem. Soc. 85, 5129 (1956).

[3] H. Meerwein, F. Kiel, G. Klosgen u. E. Schöh, J. prakt. Chem.

[2] 104, 161 (1922).

[4] J. P. Ferris u. N. C. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 1325 (1963).