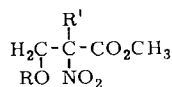


Lösung beim langsamen Versetzen mit 0,5 Äquivalenten Schwefelsäure das Michael-Addukt α,α' -Dinitro- α -alkoxymethylglutarsäure-dimethylester. Beim Erhitzen von (3) mit Anthracen entsteht 9.10-Dihydro-9.10-(1-nitro-1-methoxycarbonyl)anthracen (4).

Bei Raumtemperatur ist (3) monatelang unersetzt haltbar, im Gegensatz zum kürzlich beschriebenen [3] α -Nitro- β -hydroxypropionsäure-äthylester, der ebenfalls als ein „geschützter“ α -Nitroacrylsäure-ester angesehen werden kann.



- (1), R = H, R¹ = Br (4), R = NO₂, R¹ = CO₂CH₃
 (2), R = CH₃, R¹ = Br
 (3), R = CH₃, R¹ = H

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 24]

[*] Vorgetragen am 18. Juni 1965 in Clausthal (GDCh-Ortsverband Harz).

[1] K.-D. Gundermann, W. Cohnen u. H.-U. Alles, Chem. Ber. 97, 647 (1964).

[2] A. Dornow u. A. Müller, Chem. Ber. 93, 27 (1960).

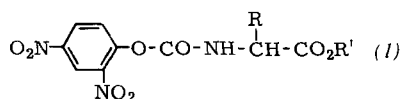
[3] K. K. Babiewskii, W. M. Belikow u. N. A. Tichonowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 160, 103 (1965).

N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminosäure-ester, neue N-aktivierte Aminosäure-Derivate

Von Dr. J. Gante

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Durch Umsetzung von Aminosäureestern mit Bis-(2,4-dinitrophenyl)-carbonat [1] (Molverhältnis 1:1) in wasserfreiem Essigester oder in Essigester/Äther (1:2) bei Raumtemperatur wurden die N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminosäureester (1a)–(1d) erhalten. Man isoliert sie nach Ausfällung mit Petroläther.



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(1a)	—H	—C ₂ H ₅	77	85–86	
(1b)	—CH ₃	—C ₂ H ₅	45	80–81	
DL-Form					
(1c)	—CH ₃	—CH ₂ —C ₆ H ₅	54	83–84	
L-Form					
(1d)	—CH ₂ —S—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —C ₆ H ₅	72	87–88	
L-Form					

Dipeptide (2a)–(2d). Die Umsetzung wurde entweder durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe bei 110 °C oder in Pyridin oder Chloroform/Pyridin (5:1) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 28]

[1] R. Glatthard u. M. Matter, Helv. chim. Acta 46, 795 (1963).

Photoinitierte Hydrocarboxylierung von Monoolefinen

Von Dr. B. Fell und Dipl.-Chem. J. M. J. Tetterso

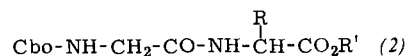
Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

Bei der Hydrocarboxylierung [1] höhermolekularer n-Alkine unter Normaldruck zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren hängen Inkubationszeit und Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtes ab [2]. Wir fanden, daß bei Durchführung der Reaktion in ultraviolettem Licht auch die der Hydrocarboxylierung sonst häufig nicht zugänglichen offenkettigen oder cyclischen Monoolefine mit guten Umsätzen und Ausbeuten zu den Carbonsäuren umgesetzt werden können. Ergebnisse zeigt die Tabelle. Jeder Ansatz be-

Olefin	Licht	Rkt.-Dauer [Std.]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
Cyclohexen	Dunkel	6	Hexahydrobenzoesäure	9,1	83
	Tageslicht	6		24	58
	UV-Licht	6		64	84
	UV-Licht	9		96	83
n-1-Octen	Dunkel	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [a]	9,1	55
	Tageslicht	6		86,5	70
	UV-Licht	6		98	70
	UV-Licht	9			
cis-n-4-Octen	Tageslicht	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [b]	68	17
	UV-Licht	6		91	17
	UV-Licht	9			
	UV-Licht	9			

[a] 37 % n-Octan-1-carbonsäure, 61 % -2-carbonsäure, je 1 % -3- und -4-carbonsäure.

[b] 2 % n-Octan-2-carbonsäure, 3,5 % -3-carbonsäure, 94,5 % -4-carbonsäure.



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(2a)	—H	—C ₂ H ₅	64	79–80	
(2b)	—CH ₃	—C ₂ H ₅	35	Öl	
DL-Form					
(2c)	—CH ₃	—CH ₂ —C ₆ H ₅	36	77–78	
L-Form					
(2d)	—CH ₂ —S—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —C ₆ H ₅	41	97	
L-Form					

Die Verbindungen (1a)–(1d) sind farblose bis schwach gelbliche kristalline Substanzen, die sich als N-aktivierte Aminosäureester zur Peptidsynthese eignen. So ergab die Reaktion von (1a)–(1d) mit der äquimolaren Menge Carbobenzyloxycarbonsäure unter Abspaltung von 2,4-Dinitrophenol und CO₂ die

stand aus 0,25 Mol Olefin, 0,15 Mol Nickelcarbonyl, 5 Mol Wasser, 0,5 Mol HCl (als konz. Salzsäure eingesetzt) und 200 ml Aceton. Bestrahlt wurde mit einer Tauchlampe Q 81, 70 Watt, der Quarzlampen-GmbH., Hanau. Reaktionstemperatur: 55 bis 60 °C.