

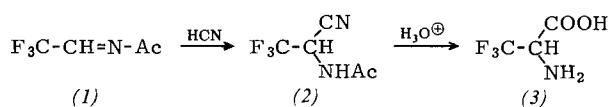
Dimethyl-^[3,4] und Diäthylaluminiumfluorid^[2] sind dagegen tetramer und bilden achteckige Ringe. Im ¹H-NMR-Spektrum des Dimethylaluminiumfluorids [(CH₃)₂AlF]₄ fanden wir bei Gegenwart von Spuren (CH₃)₃Al ein 1:2:1-Triplettsignal, J(¹H-C-Al-¹⁹F) = 4,65 Hz, welches das Vorliegen von koordinativ zweiwertigem Fluor beweist. Ein vergleichbares Triplettsignal ist in den Spektren von (1) und (2) nicht zu beobachten. Es fällt vermutlich raschen Austauschvorgängen zum Opfer^[9].

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. H. F. Klein und
cand. chem. K. Eiglmeier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] K. Ziegler u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 608, 1 (1957); K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster u. H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 67, 213 (1955).
- [2] A. W. Laubengayer u. G. F. Lengnick, Inorg. Chem. 5, 503 (1966).
- [3] H. Schmidbaur u. H. F. Klein, Angew. Chem. 78, 750 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 726 (1966) und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] J. Weidlein u. V. Krieg, J. organometal. Chem., im Druck (persönliche Mitteilung).
- [5] H. C. Clark u. A. L. Pickard, 152. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1966, Abstracts of Papers.
- [6] B. Armer u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 100, 1521 (1967).
- [7] J. J. Eisch, J. Amer. chem. Soc. 84, 3830 (1962).
- [8] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, m = mittel.
- [9] A. C. M. Wanders u. E. Konijnenberg, Tetrahedron Letters 1967, 2081.

Von *F. Weygand*, *W. Steglich* und *F. Fraunberger*[*]

Während die Umsetzung von *N*-Acyl-trifluoracetaldiminen (1) mit Cyaniden unter Fluorid-Eliminierung Äthylenderivate liefert^[2], reagiert wasserfreie Blausäure mit (1) glatt unter Bildung von 2-Acylamino-3,3,3-trifluorpropionitrilen (2).



(2a), Ac = C₆H₅CO-, Ausb. 81%, Fp = 127,5-128,5°C

(2b), Ac = C₆H₅-CH₂O-CO-, Ausb. 98%, Fp = 106-107°C

Die Nitrile (2) können durch Kochen mit 6 N bis 10 N HCl unter Zusatz von etwas Eisessig zu 3,3,3-Trifluoralanin (3) hydrolysiert werden. So liefert (2b) bei 5-stündigem Kochen mit 6 N HCl mit 81 % Ausbeute (3), das mit einem auf anderem Wege^[3] erhaltenen Produkt übereinstimmt. Bei nur 4-stündigem Kochen mit 1 N HCl wird (2a) partiell zum N-Benzoyl-3,3,3-trifluoralanin^[3] verseift (Ausbeute: 65 %). Da N-Acyl-trifluoroacetaldimine aus N-Acyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylaminen^[4] leicht zugänglich sind, können auf diesem Wege bequemer größere Mengen an (3) hergestellt werden.

Arbeitsvorschriften

(2b): 5 g *N*-Benzyloxycarbonyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylamin^[4,5] werden in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) mit 2,6 ml Triäthylamin versetzt. Das Triäthylaminhydrochlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit THF gewaschen. In das auf -50 °C abgekühlte Filtrat wird HCN eingeleitet (aus 20 g KCN mit halbkonz.

H₂SO₄ erhalten und über P₂O₅ getrocknet). Nach Entfernen des Kältebads wird über Nacht stehen gelassen und der Überschuß an HCN bei 60 °C mit einem Stickstoffstrom entfernt. Verdampfen des THF liefert 4,7 g (98 %) (*2b*), Fp = 102 bis 104 °C, nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther Fp = 106–107 °C.

(3): 14,5 g (2b) werden in 300 ml 6 N HCl und 50 ml Eisessig 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 3-mal in Wasser aufgenommen und dieses abdestilliert. Anschließend wird durch wiederholtes Versetzen mit Toluol und Abdestillieren getrocknet. Der Rückstand wird mit 100 ml Chloroform überschichtet und geht nach Zugabe von 20 ml Triäthylamin unter Rühren größtenteils in Lösung. Vom Ammoniumchlorid wird abfiltriert. Bei Zugabe von Eisessig (Überschuß) zum Filtrat fällt (3) aus. Ausbeute: 6,5 g (81 %).

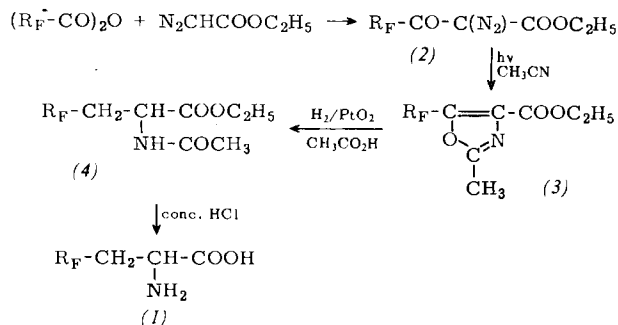
[*] Prof. Dr. F. Weygand, Priv.-Doz. Dr. W. Steglich und
Dipl.-Chem. F. Fraunberger
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] VII. Mitteilung über *N*-Acyl-trihalogenacetaldimine als reaktionsfähige Zwischenstufen bei Eliminierungs-Additions-Reaktionen. — VI. Mitteilung: *F. Weygand, W. Steglich, A. Meierhofer* u. *F. Fraunberger*, Chem. Ber., im Druck.
- [2] *F. Weygand u. W. Steglich*, Chem. Ber. 98, 487 (1965).
- [3] *F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, A. Maierhofer* u. *R. S. Loy*, Angew. Chem. 78, 640 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 600 (1966).
- [4] *F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer* u. *W. Oettmeier*, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).
- [5] Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

Allgemeine Methode zur Darstellung von β -Perfluoralkyl-alaninen

Von W. Steglich, H.-U. Heininger, H. Dworschak und
F. Weygand[*]

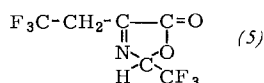
Nachdem wir kürzlich über die Synthese von C-Perfluoralkylglycinen berichtet haben^[1], beschreiben wir nun ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von β -Perfluoralkylalaninen (1). Als Ausgangsstoffe dienen die durch Umsetzung von Perfluorcarbonsäureanhydriden mit Diazoessigsäureäthylester leicht zugänglichen Perfluoracyl-diazoessigester (2). Belichtet man sie an Acetonitril (Konzentration der Lösung 0,3 mol/l) 10 Std. mit einer Quarztauchlampe (Hanau TQ 81, 70 W), so entstehen mit 60 bis 70% Ausbeute 2-Methyl-5-perfluoralkyl-4-oxazolcarbonsäureester (3)^[2]. Deren katalytische Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von PtO_2 liefert N-Acetyl- β -perfluoralkylalanin-äthylester (4) (Ausb.



	R _F	(2), K _p (°C/Torr)	(3), K _p (°C/Torr)	(4), F _p (°C)	(1), F _p (°C)
(a)	CF ₃	[2]	80/1,1	88-89	260-265 [3]
(b)	C ₂ F ₅	75-77/10	67-69/2,2	86-87	215 (Zers., Subl.)
(c)	C ₃ F ₇	80-81/10	68-70/0,9	49-50	202 (Zers., Subl.)

75–85 %). Durch Hydrolyse mit konz. HCl (18 Std., 90 °C) werden daraus die Aminosäuren (1) mit Ausbeuten von etwa 80 % erhalten.

Zur Überführung von DL- α -Amino- γ,γ,γ -trifluorbuttersäure (1a) in die L-Form wurde zunächst N-trifluoracetyliert (N-Trifluoracetyl-(1a), 80 %, Fp = 135–136 °C) und mit Dicyclohexylcarbodiimid zum 4-(2,2,2-Trifluoräthyl)-2-trifluormethyl-pseudooxazol-5-on (5), 70 %, Kp = 58 °C/12 Torr,



cyclisiert. Dessen Umsetzung mit L-Glutaminsäure-dimethylester in Tetrahydrofuran ergab einen N-Trifluoracetyl-(2-amino-4,4,4-trifluorbutyryl)-L-glutaminsäure-dimethylester, der zu 83 % aus dem L-L- und zu 17 % aus dem D-L-Diastereoisomer bestand (gaschromatographisch bestimmt^[4]). Die Zuordnung der Diastereoisomere erfolgte aufgrund der Regel, daß bei der Umsetzung von 2-Trifluormethyl-pseudo-oxazol-5-onen mit optisch aktiven Aminosäureestern stets das Diastereoisomer bevorzugt entsteht, dessen Asymmetriezentren die gleiche absolute Konfiguration besitzen^[5].

Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Äther wurde der gaschromatographisch reine L-L-N-Trifluoracetyldipeptid-dimethylester (Fp = 96 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -4,1^\circ$, $c = 9,6$ in Essigester) mit 33 % Ausbeute isoliert. Durch Hydrolyse mit konz. HCl und Entfernen der Glutaminsäure mit Amberlite IR 45 erhielt man L-(1a) mit 87 % Ausbeute (Fp = 189,5–190,5 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -6,3^\circ$, $c = 16,4$ in 1 N HCl). Zum Beweis, daß bei der Hydrolyse keine Racemisierung eintritt, wurde das Produkt N-carbobenzoxyliert (Cbo-L-(1a), 90 %, Fp = 121 °C) und mit Dicyclohexylcarbodiimid und L-Glutaminsäure-dimethylester in den N-Cbo-(L-2-amino-4,4,4-trifluorbutyryl)-L-glutaminsäure-dimethylester (Fp = 99–100 °C) verwandelt. Der durch Abspaltung des Cbo-Restes und N-Trifluoracetylierung erhaltene Ester zeigte im Gaschromatogramm nur die Fraktion des L-L-Diastereoisomers.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 561b]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. H.-U. Heininger, Dr. H. Dworschak und Prof. Dr. F. Weygand
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, A. Maierhofer u. R. S. Loy, Angew. Chem. 78, 640 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 600 (1966); F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier u. F. Fraunberger, Chem. Ber., im Druck.

[2] F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch u. St. Konstas, Angew. Chem. 73, 409 (1961).

[3] H. M. Walborsky u. M. E. Baum, J. org. Chemistry 21, 538 (1956).

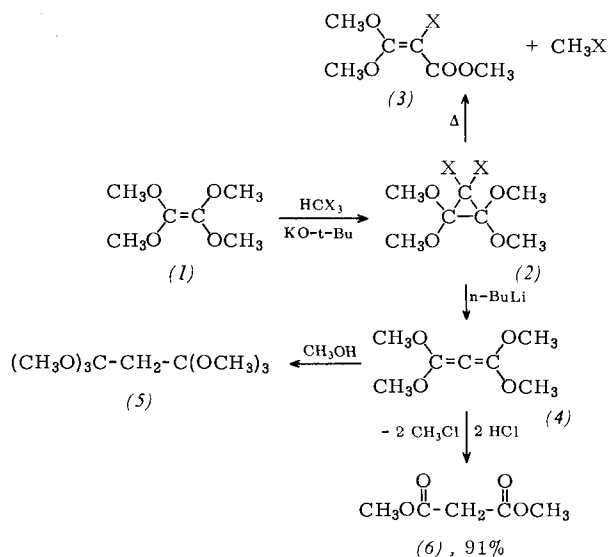
[4] F. Weygand, A. Prox, L. Schmidhammer u. W. König, Angew. Chem. 75, 282 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 183 (1963).

[5] W. Steglich, D. Mayer, X. Barocio de la Lama, H. Tanner u. F. Weygand, Peptides, Proc. VIII. European Peptide Symposium, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1967, S. 67.

Tetramethoxyallen, das Acetal des Kohlen-suboxids

Von R. W. Hoffmann und U. Bressel[*]

Ausgehend von Tetramethoxyäthylen (1)^[1] erhält man durch Einwirkung von Haloform/Kalium-t-butanolat die 1,1-Dihalogeno-tetramethoxycyclopropane (2)^[2], die bei 80–110 °C^[3] in exothermer Reaktion die α -Halogeno- β,β -dimethoxyacrylsäure-methylester (3)^[4] ergeben. Die Umsetzung von (2b) mit n-Butyl-lithium^[5] führt mit 72 % Ausbeute zum Tetramethoxyallen (4), das auch aus (2a) erhältlich ist.



	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	NMR (τ)	IR (cm^{-1})
(2a), X = Cl	46–48		40	6,47, Singl. (CDCl_3)	
(2b), X = Br	63–65		47	6, 52, Singl. (CDCl_3)	
(3a), X = Cl		62/1	91	6,04 Singl. 6,18 (1:1:1) 6,28 (CCl_4)	1715, 1615, 1290–1310, 1200, 1095
(3b), X = Br		92/1	89	wie (3a)	1710, 1595, 1280, 1090
(4)	65–67		72	6, 54, Singl. (CCl_4) 6,80 Singl. 7,92 (1:9) (CCl_4)	1920, 1215, 955
(5)		70–71/1	81		

Unter dem Einfluß der vier Methoxygruppen wird (4) im Gegensatz zum unsubstituierten Allen^[6] am zentralen Kohlenstoffatom protoniert, wie die Bildung von Malonsäure-dimethylester (6) bei der Einwirkung von wasserfreiem HCl auf (4) zeigt. Als doppeltes Ketenacetal hydrolysiert (4) äußerst leicht, wobei ebenfalls (6) entsteht. Die Addition von Methanol an (4) führt zum Orthomalonsäure-methylester (5).

1,1-Dibrom-tetramethoxycyclopropan (2b):

Zu 3,78 g (25,6 mmol) Tetramethoxyäthylen^[1] und 6,47 g (25,6 mmol) Bromoform in 10 ml wasserfreiem Petroläther tropft man unter Rühren und N_2 -Atmosphäre bei -10°C eine Suspension von 2,87 g (25,6 mmol) Kalium-t-butanolat in 25 ml wasserfreiem Petroläther. Nach einstündigem Rühren bei 25°C wird mit soviel Wasser versetzt, daß sich die Salze lösen. Durch Extraktion mit Petroläther, Trocknen über MgSO_4 und Einengen erhält man (2b), das aus Petroläther umkristallisiert wird: 3,84 g (47 %), Fp = 63–65 °C.

Tetramethoxyallen (4):

Während einer Std. tropft man bei -80°C unter Stickstoff zu einer gerührten Lösung von 8,37 g (26,2 mmol) (2b) in 40 ml wasserfreiem Petroläther 24 ml einer 1,45 M Lösung von n-Butyl-lithium in Pentan. Nachdem alles Butyl-lithium reagiert hat, wird bei -80°C unter Stickstoff durch eine Glasfritte filtriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ml wasserfreiem Petroläther ausgewaschen. Aus den letzten 100 ml Waschlösung erhält man beim Einengen unter Stickstoff 3,05 g (72 %) (4), Fp = 65–67 °C.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 562]

[*] Doz. Dr. R. W. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2
Dipl.-Chem. U. Bressel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße