

Tabelle 2. Ergebnisse der Umsetzung von Isobornylhypochlorit mit einigen weiteren Methylketoximen.

| Oxim                         | Rkt.-Temp.<br>(°C) | Produkt<br>[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> |
|------------------------------|--------------------|---|
| tert.-Butylmethylketoxim     | −70                | −9,8°                                     |
| Cyclopropylmethylketoxim     | −78                | −106°                                     |
| Butylmethylketoxim           | −78                | −8,4°                                     |
| Methyl-i-propylketoxim       | −78                | −28°                                      |
| 2,2-Dimethylcyclohexanonoxim | −86                | −8,6°                                     |

Präparativ wird wie beschrieben<sup>[4]</sup> verfahren, nur muß die Reaktion durch niedrige Temperaturen möglichst langsam geführt werden, um hohe Stereoselektivität zu erreichen. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (Korngröße unter 0,08 mm, deaktiviert mit 10 % Wasser) mit Petroläther (Kp = 35–40°C) als Laufmittel.

Dr. F. Woldbye von der Tekniske Høgskole, Lyngby/Dänemark, danken wir für die Messung einer ORD-Kurve des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropan. Sie zeigt um 650 nm, dem Absorptionsmaximum des n-π\*-Überganges, den erwarteten Cotton-Effekt.

Eingegangen am 3. November 1967 [Z 746b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dipl.-Chem. H. Diekmann und Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] S. Mitchell, J. S. Watson u. W. Dunlop, J. chem. Soc. (London) 1950, 3440.

[2] S. Mitchell u. W. E. Naismith, J. chem. Soc. (London) 1953, 3116.

[3] S. Mitchell u. H. J. N. Hope, J. chem. Soc. (London) 1953, 3483.

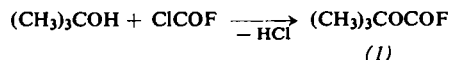
[4] H. Diekmann u. W. Lüttke, Angew. Chem. 80, 395 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

[5] H. C. Brown u. C. J. Soaf, J. Amer. chem. Soc. 86, 1079 (1964); H. C. Brown u. H. R. Deck, ibid. 87, 5620 (1965); J. C. Richer, J. org. Chemistry 30, 324 (1965).

## tert.-Butyl-fluorformiat, ein neues Reagens für Peptid-Synthesen

Von E. Schnabel, H. Herzog, P. Hoffmann, E. Klauke und I. Ugi[\*]

Der tert.-Butoxycarbonyl-Rest (BOC) wird heute besonders oft als Aminschutzgruppe in der Peptid-Chemie gebraucht. Die Synthese von BOC-Aminosäuren<sup>[1]</sup> ist jedoch recht aufwendig. Wir suchten daher nach einem bequem zugänglichen, allgemein anwendbaren Reagens für die Einführung der BOC-Schutzgruppe, das auch in größeren Mengen auf Vorrat gehalten werden kann. Aus Carbonylchloridfluorid<sup>[2]</sup> und tert.-Butanol läßt sich bei ca. −25°C tert.-Butyl-fluorformiat (1)<sup>[3]</sup> erhalten.



(1) ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (Kp = −8 bis −7°C/1,9 Torr; +4°C/15 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3591; ν<sub>CO</sub> = 1830 cm<sup>−1</sup>) und läßt sich je nach Reinheit bei 0°C bis Raumtemperatur monatelang aufbewahren. Es reagiert mit α-Aminosäuren bei niedrigen Temperaturen (z.B. unterhalb 0°C) und bei pH = 8 bis 10 rasch (in 1 bis 4 Std.) unter Bildung von BOC-α-Aminosäuren. Die Ausbeuten betragen meist 85 bis 95 %, auch bei Verwendung von rohem (1).

### tert.-Butyl-fluorformiat

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und einem auf −60°C gehaltenen Rückflußkühler werden 370 g tert.-Butanol vorgelegt und anschließend 595 g Carbo-

nylchloridfluorid bei einer Badtemperatur von ca. −70°C einkondensiert. Dabei geht ein Teil des tert.-Butanols in Lösung. Nun wird der Kolbeninhalt erwärmt. Bei einer Temperatur des Gemisches von −40°C setzt ein deutlicher Rückfluß (Kühlertemperatur unter −45°C) und eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 1½ Stunden läßt man die Temperatur im Verlauf von 3 Std. allmählich bis auf −10°C ansteigen. Dazu wird das überschüssige Carbonylchloridfluorid durch Erhöhung der Temperatur des Rückflußkühlers über einen absteigenden Tieftemperaturkondensationskühler abgeführt. Ab ca. −30°C wird die Chlorwasserstoffentwicklung deutlich stärker und ist bei −20°C recht zügig. Bei dieser Temperatur entsteht eine klare, wasserhelle Lösung. Bei −10°C wird die Lösung bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gerührt (5 bis 6 Stunden). Diese Rohlösung kann nach kurzem Entgasen (Vakuum von ca. 200 Torr) zu weiteren Umsetzungen verwendet werden. Ihr Gehalt an tert.-Butyl-fluorformiat beträgt etwa 60 %, der Rest ist überwiegend tert.-Butanol. Den reinen Ester erhält man durch Destillation.

Zu praktisch gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn die Reaktion in Trichlorfluormethan als Lösungsmittel oder in Gegenwart von Isobutylen als Chlorwasserstoff-Acceptor durchgeführt wird.

### Synthese von BOC-Serin

5,2 g Serin werden in 10 ml Dioxan aufgeschlämmt. Man setzt 10 ml 4 N NaOH und bei −15°C 15 ml der rohen Lösung von tert.-Butyl-fluorformiat hinzu. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur (anfänglich unter Kühlen) und unter Konstanzhaltung des pH-Wertes bei 8,5 saugt man ab und extrahiert das Filtrat mit 30 ml Äther. Nach Ansäuern des Filtrates mit Citronensäure und Zugabe von Kochsalz bis zur Sättigung wird noch viermal mit je 30 ml Essigester extrahiert. Die Essigester-Extrakte werden vereinigt, viermal mit je 10 ml gesättigter Kochsalzlösung und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein sirupöser Rückstand (9,3 g, 90 %), der beim Stehenlassen kristallisiert.

Eingegangen am 19. Januar und 15. März 1968 [Z 742]

[\*] Dr. E. Schnabel  
Chemisch-pharmazeutische Laboratorien  
der Farbenfabriken Bayer A.-G.  
56 Wuppertal-Elberfeld  
Dr. H. Herzog, Dr. P. Hoffmann, Dr. E. Klauke und  
Prof. Dr. I. Ugi  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer A.-G.  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 79, 4427 (1957); F. C. McKay u. N. F. Albertson, ibid. 79, 4686 (1957); G. W. Anderson u. A. C. McGregor, ibid. 79, 6180 (1957); R. Schwyzer, P. Sieber u. H. Kappeler, Helv. chim. Acta 42, 2622 (1959); H. Leplawy u. W. Stec, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. chim. 12, 21 (1964); R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan u. H. Vorbrüggen, J. Amer. chem. Soc. 88, 852 (1966); M. Frankel, D. Ladkany, C. Gilon u. Y. Wolman, Tetrahedron Letters 1966, 4765; H. Grob u. L. Bilk, Angew. Chem. 79, 532 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 570 (1967).  
[2] H. J. Emeléus u. F. H. Wood, J. chem. Soc. (London) 1948, 2183.

[3] Für (1) schlagen wir die Abkürzung BOCF vor.

## Hochtemperatur-Synthese von Aminosäuren im System Acetylen/Ammoniak/Kohlendioxid

Von K. Samochocka, A. L. Kawczynski und M. Taube[\*]

Für die abiogene Synthese von Aminosäuren unter Bedingungen, wie sie in einer Uratmosphäre geherrscht haben könnten<sup>[1]</sup>, wird gewöhnlich angenommen<sup>[2]</sup>, daß sie nach dem Schema der Strecker-Reaktion verläuft: