

MARGARETE MENGELBERG

## NOTIZ ÜBER AMINOSÄURE-CYCLOHEXYLESTER

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin  
(Eingegangen am 14. Januar 1957)

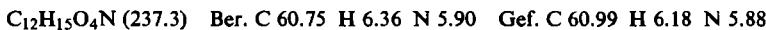
Aminosäure-cyclohexylester lassen sich aus Carbobenzoxy-aminosäuren durch Veresterung mit Cyclohexanol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und nachfolgende Abspaltung des Carbobenzoxy-Restes mit Bromwasserstoff darstellen.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> ist die Darstellung des Glycin-cyclohexylesters aus Carbobenzoxy(Cbzo)-aminoacetonitril über das Iminocyclohexyläther-hydrochlorid und den Cbzo-glycin-cyclohexylester beschrieben worden. Versuche, die Cyclohexylester weiterer Aminosäuren nach demselben Verfahren herzustellen, führten nicht zum Ziel, da die Anlagerung von Cyclohexanol an andere Cbzo-aminonitrile nicht glatt verlief.

Als allgemein gangbarer Weg zur Gewinnung von Aminosäure-cyclohexylestern erwies sich hingegen die Veresterung der Cbzo-aminosäuren mit Cyclohexanol in Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure und nachfolgende Abspaltung des Cbzo-Restes durch Bromwasserstoff in Eisessig in Anlehnung an eine von Dov BEN-ISHAI und A. BERGER<sup>2)</sup> für die Darstellung von Aminosäure-benzylestern beschriebene Methode. Auf diese Weise wurden die Cyclohexylester des Glycins, Alanins, Phenylalanins, der  $\alpha$ -Amino-buttersäure, des Valins und Leucins in guten Ausbeuten erhalten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>3)</sup>

$\alpha$ -Cbzo-amino-buttersäure wird nach der für andere Cbzo-aminosäuren beschriebenen Methode<sup>4)</sup> dargestellt. Sie kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen Prismen vom Schmp. 75°.



Allgemeine Darstellung der Aminosäure-cyclohexylester: Man erhitzt das Gemisch von 0.05 Mol Cbzo-aminosäure, 100 ccm Benzol, 8 g Cyclohexanol und 0.8 g *p*-Toluolsulfonsäure 4–5 Std. auf dem Wasserbad am absteigenden Kühler, wobei das bei der Veresterung gebildete Wasser mit Benzol azeotrop abdestilliert. Das mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschene und getrocknete Reaktionsgemisch hinterläßt nach dem Eindampfen i. Vak. den rohen Cbzo-aminosäure-cyclohexylester als dickflüssiges Öl mit 75–80% Ausbeute. 10 g dieses Esters werden mit 25 ccm 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig-Gemisch übergossen, bis zum Einsetzen der Kohlendioxyd-Entwicklung schwach erwärmt, 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt und danach mit 500 ccm absol. Äther versetzt, worauf sich das Aminosäure-cyclohexylester-hydrobromid allmählich kri-

1) M. MENGELBERG, Chem. Ber. **89**, 1185 [1956].

2) J. org. Chemistry **17**, 1564 [1952]; **19**, 62 [1954].

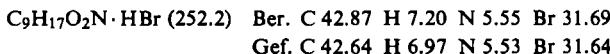
3) Alle Stoffe wurden zur Analyse bei 50°/15 Torr getrocknet.

4) M. BERGMANN und L. ZERVAS, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 [1932].

stallin abscheidet. Zur Umwandlung in das Hydrochlorid schüttelt man die wässr. Lösung des Hydrobromids mit Kaliumcarbonat-Lösung und Äther und leitet in die getrocknete, eingesetzte Äther-Lösung Chlorwasserstoff ein. Sofern das Hydrochlorid nicht ausfällt, wird die Lösung eingedampft und der Rückstand durch Verreiben mit Äthylacetat zur Kristallisation gebracht.

*Glycin-cyclohexylester-hydrobromid:* Schmp. 186° (Lit.<sup>1)</sup>: 185—186°.

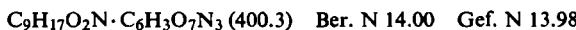
*Alanin-cyclohexylester-hydrobromid:* Nadeln aus Eisessig + Äther, Schmp. 136—137°; Ausb. 90% d. Th.



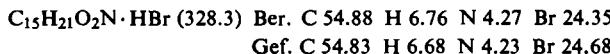
*Hydrochlorid:* Nadeln aus Äthanol + Äther, Schmp. 105—106°.



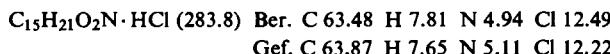
*Pikrat:* Derbe Polyeder aus Wasser, Schmp. 161—162°.



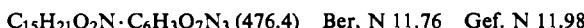
*Phenylalanin-cyclohexylester-hydrobromid:* Lange Prismen aus Äthanol, Schmp. 198°; Ausb. 100% d. Th.



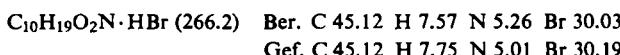
*Hydrochlorid:* Flache Prismen aus Äthanol + Aceton; Schmp. 174°.



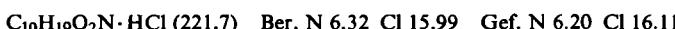
*Pikrat:* Täfelchen aus Wasser, Schmp. 186—187°.



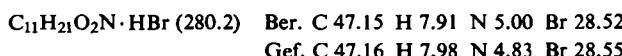
*α-Amino-buttersäure-cyclohexylester-hydrobromid:* Nadeln aus Aceton, Schmp. 106—107°; Ausb. 85% d. Th.



*Hydrochlorid:* Prismen aus Aceton, Schmp. 103—104°.



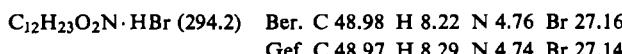
*Valin-cyclohexylester-hydrobromid:* Prismen aus Aceton, Schmp. 113°; Ausb. 70% d. Th.



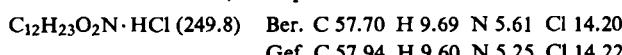
*Hydrochlorid:* Nadeln aus Aceton, Schmp. 118°.



*Leucin-cyclohexylester-hydrobromid:* Nadeln aus Aceton, Schmp. 144°; Ausb. 75% d. Th.



*Hydrochlorid:* Nadeln aus Aceton, Schmp. 161—162°.



*Pikrat:* Täfelchen aus Äthanol, Schmp. 141—142°.

