

R	Hal	A	B	(5), Ausb. [%] [a]	(5), Kp [°C/Torr]
n-C ₇ H ₁₅	Br	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	30,0	85/0,08
		C ₂ H ₅ O	n-C ₇ H ₁₅ O	9,1	133/0,003
		n-C ₇ H ₁₅ O	n-C ₇ H ₁₅ O	6,2	172/0,0005
C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	21,7	174/18,5
		C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂ O	10,8	168/0,6
n-C ₉ H ₁₉	Br	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	45,6	149/0,002

[a] Molares Mengenverhältnis im Reaktionsansatz (1):(3) = 1:1. Reaktionsdauer: 1 Std. Die Ester (5) wurden durch Destillation isoliert. Unsymmetrische Diester lagern sich dabei zum Teil in zwei symmetrische Diester um, zum Teil treten auch Alkenabspaltungen ein. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes (3).

Die direkte Einwirkung reiner Phosphoniumsalze (2) auf die Ester (3) führt ohne oder mit Lösungsmittel (Xylool, Dimethylformamid, o-Dichlorbenzol) zu gleichen Ergebnissen.

Eingegangen am 9. August 1965 [Z 48]

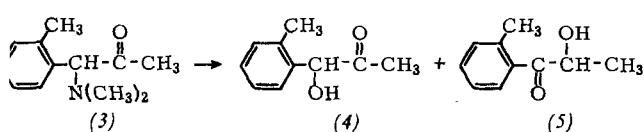
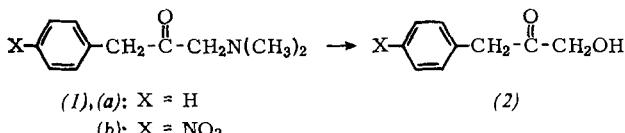
[1] A. N. Pudowik, A. A. Muratowa, T. J. Konnowa, T. Feoktistowa u. L. N. Lewkowa, J. allg. Chem. (russ.) 30, 2624 (1960); Chem. Abstr. 55, 15332 (1961).

α-Hydroxyketone durch Hydrolyse von α-Aminoketonen

Von Doz. Dr. E. F. Jenny und Dipl.-Chem. A. Melzer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Wir haben gefunden, daß sich α-Aminoketone, die als freie Basen stabil sind, überraschend leicht zu α-Hydroxyketonen hydrolysieren lassen. So liefern die α-Dimethylaminoketone (etwa 10-proz. Lösungen) (1a) und (3) bei ca. 20-stündigem, (1b) bei ca. 1-stündigem Kochen in Pyridin in Gegenwart von 1 bis 3 Äquivalenten HCl und 5 bis 10 Äquivalenten Wasser die α-Hydroxyketone (2) bzw. (4) und (5).



Diese α-Hydroxyketone sind unter den Reaktionsbedingungen nicht sehr beständig, können jedoch in Ausbeuten von 30 bis 50 % isoliert werden.

Die Hydrolyse der in der Carbonylgruppe mit ¹⁴C markierten Aminoketone (1a) und (1b) verläuft ohne Aktivitätsverteilung.

Daraus folgt, daß bei den Umwandlungen (1a) → (2a) und (1b) → (2b) das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt, eine Wanderung des Aralkylrestes also nicht eintritt [4]. Die Reaktion ist vielmehr der Umlagerung [1] von α-Aminoketonen verwandt, wobei jedoch hier das Wasser die Rolle des Anilins übernimmt.

Die Verbindung (1b) erhielten wir neben dem o- und m-Iso-meren durch Nitrierung von (1a) [2]. Markiertes (1a) wurde nach [2] aus (CH₃)₂NCH₂-¹⁴CN und Benzylmagnesiumchlorid gewonnen; (3) durch Hydratisierung des Sommelet-Umlagerungsproduktes von Benzyl-propargyl-dimethylammoniumchlorid. Die Struktur von (2b) sicherten wir durch Synthese: p-Nitrophenylacetyl-diazomethan [3] wurde mit wässriger Schwefelsäure zu (2b) zersetzt. Zur Bestimmung der ¹⁴C-Verteilung in (2) wurden die Hydroxyketone mit NaBH₄ reduziert und die entstandenen α-Glykole mit Natriumperjodat zu Formaldehyd (Dimedonderivat) und Phenyl- bzw. p-Nitrophenylacetaldehyd (Semicarbazone bzw. Oxim) gespalten. Alle neuen Verbindungen und Isomeren-gemische zeigten die zu erwartenden Analysenwerte, NMR-Signale, IR- und UV-Banden.

Eingegangen am 12. August 1965 [Z 49]

[1] K. L. Nelson, J. C. Robertson u. J. J. Duvall, J. Amer. chem. Soc. 86, 684 (1964).

[2] D. Shapiro, J. org. Chemistry 15, 1027 (1950).

[3] K. Kaji, H. Nagashima, N. Ninoi u. T. Hanada, J. pharmac. Soc. Japan 75, 438 (1955); Chem. Abstr. 50, 2548 (1956).

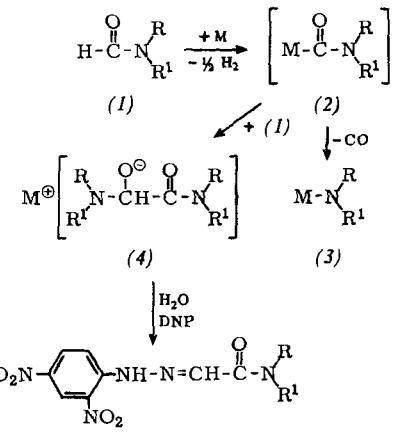
[4] Skelettumlagerungen bei α-Aminoketonen fanden C. L. Stevens, R. D. Elliot, B. L. Winch u. I. L. Klundt, J. Amer. chem. Soc. 84, 2272 (1962).

Umsetzung N,N-disubstituierter Formamide mit Alkalimetallen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dr. R. Gleiter

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

N,N-Disubstituierte Formamide (1) reagieren mit Alkalimetallen (Na, K, Li) in inertem Lösungsmittel und unter Stickstoff unter Bildung von Alkalidialkylamiden (3) [1] und Alkalisalzen (4) von Glyoxylsäureamid-Derivaten. Beide Verbindungen liegen in fein verteiltem Zustand vor; (4) wurde



R	R ¹	Temp. [°C]	Lösgsm.	M	(5), Ausb. [%]	(5), Fp [°C]
CH ₃	CH ₃	35	Äther	Na	31	201
CH ₃	CH ₃	80	Benzol	Na	37	201
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80	Benzol	Na	3,4	140–141
C ₆ H ₅	CH ₃	80	Benzol	Na	34	217–219
CH ₃	CH ₃	35	Äther	Li	34	201
CH ₃	CH ₃	80	Benzol	K	42	201