

290 mg (1 mmol) (3) in 10 ml Chloroform getropft. Die rote Lösung färbt sich tiefblau. Nach 2-stündigem Weiterröhren und Filtration zieht man das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend ab. Die ausgefallenen blauschwarzen Blättchen werden mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und vaku umgetrocknet. Ausbeute nach Umlösen aus Chloroform 310 mg (51%). Analog entstehen aus 490 mg (1 mmol) (1b) 460 mg (66%) (2b) und aus 364 mg (1 mmol) (1c) nach Umlösen des Rohprodukts in Schwefelkohlenstoff, Einengen und Anreiben mit Methanol 260 mg (59%) (4) als gelbes Pulver.

Verbindung, X =	$\tau_{C_5H_5}$ [a] (ppm)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	γ_{CH} [b] (cm ⁻¹)	γ_{CH} [c] (cm ⁻¹)
(1a), S	4.00		828	747 700 692
(2a), S	4.52	2020 1920 1900 1880	827	746 698 690
(1b), Se	4.01		824	735 694
(2b), Se	4.63	2010 1910 1890 1870	825	740 690
(1c), O	3.69		863 818	750 697
(4), O	3.63 3.56	1950 1900	875 810	760 694

[a] Singulett, gemessen an gesättigten Lösungen in CS₂ mit TMS als äußerem Standard. [b] C₅H₅-Rest. [c] C₆H₅-Rest.

Eingegangen am 26. September 1969 [Z 99]

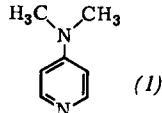
[*] Dr. H. Köpf und cand. chem. K. H. Räthlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] H. Schumann, O. Stelzer u. W. Gick, Angew. Chem. 81, 256 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 271 (1969).
- [2] H. Köpf u. M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 340, 139 (1965).
- [3] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 22b, 1077 (1967).
- [4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.
- [5] W. Strohmeier u. G. Schönauer, Chem. Ber. 94, 1346 (1961).
- [6] Zum Einfluß von Liganden L in (C₅H₅)₂TiL₂ auf $\tau_{C_5H_5}$ vgl. H. C. Beachell u. S. A. Butter, Inorg. Chem. 4, 1133 (1965); B. Block, Dissertation, Universität Würzburg 1968.
- [7] Vgl. H. Köpf, Z. Naturforsch. 23b, 1531 (1968). Ersetzt man in (2) Ti durch Mo, so wird die Mesomerie durch das bei Mo^{IV} bereits besetzte ψ -Orbital blockiert. Dementsprechend bildet (C₅H₅)₂Mo(SC₆H₅)₂ mit Mo(CO)₆ das dreifach substituierte Carbonylderivat (C₅H₅)₂Mo(SC₆H₅)₂Mo(CO)₃, in dem umgekehrt das Cyclopentadienylmetall dem Carbonylmetall gegenüber über als Donor wirkt [8].
- [8] C. H. Campbell, A. R. Dias u. M. L. H. Green, Progr. organometallic Chem., Proc. fourth int. Conf. organometallic Chem., Bristol 1969, Beitrag J6.
- [9] K. Andrä, J. organometallic Chem. 11, 567 (1968).

4-Dimethylamino-pyridin, ein hochwirksamer Acylierungskatalysator

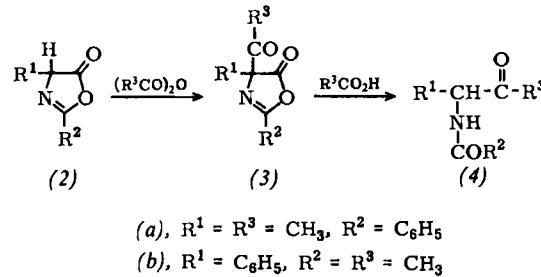
Von W. Steglich und G. Höfle [*]

Wie wir fanden, ist 4-Dimethylamino-pyridin (1) [1] — allein oder im Gemisch mit Triäthylamin — ein hervorragender Acylierungskatalysator, der Pyridin weit übertrifft [2].



O-Acylierungen: Die Acylierung tertärer Alkohole gilt als schwierig [3]. So werden tert.-Butanol und 1-Methyl-1-cyclohexanol von Acetanhydrid/Pyridin nicht acyliert [4]. Mit äquivalenten Mengen (1) ist die Acetylierung dagegen bereits nach 10 Std. bei Raumtemperatur beendet (NMR-Kinetik). Für präparative Ansätze genügt es, katalytische Mengen (1) einzusetzen und die entstehende Säure mit Triäthylamin zu binden [Beispiel: 11.4 g (0.1 mol) 1-Methyl-1-cyclohexanol, 20 ml (0.21 mol) Acetanhydrid, 20 ml (0.15 mol) Triäthylamin und 0.5 g (4.1 mmol) (1); nach 14 Std. bei Raumtemperatur 86% Acetat; analog 60% tert.-Butylacetat]. Mit Pyridin und/oder Triäthylamin liegen die gebildeten Acetatmengen unter 5%.

C-Acylierungen: Als Beispiel wurde die Dakin-West-Reaktion [5] gewählt, deren wichtigster Teilschritt die pyridinkatalysierte Acylierung des Oxazol-5-ons (2) zum 4-Acyl-



oxazol-5-on (3) ist [6, 7]. Auch hier erhöht (1) die Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker als Pyridin. So dauert die Acetylierung von (2a) zu (3a) mit Pyridin etwa 6 Std. [7], während mit der 0.05-fachen Menge (1) dafür nur 3 min benötigt werden. Gleichzeitig wird auch die decarboxylierende Ringöffnung von (3) zu (4) stark beschleunigt, so daß die Dakin-West-Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

Analog (4a) (s. Arbeitsvorschrift) wurde aus 2-Phenyl-glycin nach 15-stündigem Röhren in guter Ausbeute N-(1-Acetyl-1-phenyl)acetamid (4b) erhalten. Auch die Umwandlung von Oxazolonen in (4) mit Carbonsäuren [7, 8] gelingt unter (1)-Katalyse glatt bei Raumtemperatur. So lieferten 0.97 g (5.55 mmol) (2a), 0.32 ml (5.55 mmol) Eisessig und 40 mg (0.33 mmol) (1) in 5 ml Methylenechlorid nach einem Tag 0.80 g (73%) (4a).

N-(1-Methyl-1-acetyl)benzamid (4a)

3.9 g (20 mmol) N-Benzoyl-alanin und 0.1 g (0.82 mmol) (1) wurden mit 4 ml (42 mmol) Acetanhydrid und 4 ml (0.29 mmol) Triäthylamin verrührt. Dabei setzte unter leichter Selbsterwärmung eine lebhafte CO₂-Entwicklung ein. Nach 30 min wurden 30 ml Eisessig zugesetzt, Nach 30 min Stehenlassen, wurde im Vakuum eingeengt, mit 2 N NaOH geschüttelt und mit Äther extrahiert. Ausschütteln der Ätherphase mit 1 N HCl, Trocknen und Eindampfen lieferten 3.0 g (78%) (4a), Fp = 63 °C (Fp in [9] = 69 °C).

Eingegangen am 28. August 1969 [Z 100]

[*] Doz. Dr. W. Steglich und Dr. G. Höfle
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] L. Pintimalli, Gazz. chim. ital. 94, 902 (1964).
- [2] Weitere Anwendungsmöglichkeiten von (1) als Katalysator s. G. Höfle u. W. Steglich, Tetrahedron Letters, im Druck.
- [3] Vgl. z. B. H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).
- [4] L. F. Fieser u. M. Fieser: Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 339.
- [5] H. D. Dakin u. R. West, J. biol. Chemistry 78, 91 (1928).
- [6] Y. Iwakura, F. Toda u. H. Suzuki, J. org. Chemistry 32, 440 (1967).
- [7] W. Steglich u. G. Höfle, Tetrahedron Letters 1968, 1619.
- [8] J. A. King u. F. H. McMillan, J. Amer. chem. Soc. 77, 2814 (1955).
- [9] W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 102, 883 (1969).