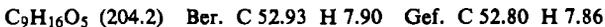


des Äthers vertrieben und portionsweise weitere Diazomethanlösung zugefügt, bis nach dem Zusatz von insgesamt 750 ccm keine Entfärbung mehr auftrat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes, wohlriechendes Öl, das nach dem Verrühren mit Essigester 1 g einer farblosen Substanz ausschied. Diese zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 135–136°. Sie ist leicht löslich in Wasser und reagiert nicht mit Tollens' Reagenz und salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.



Die Mutterlauge kristallisierte nicht.

p-Nitrobenzoyl-Derivat: Die vorstehend beschriebene Substanz lieferte mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin ein *p*-Nitrobenzoat, das, aus Eisessig umgelöst, bei 236–238° schmolz.



KARL-DIETRICH GUNDERMANN und HANS-JOACHIM ROSE

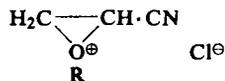
Zur Kenntnis der α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 2. Januar 1959)

Bei der basisch katalysierten Addition von Alkoholen an α -Chlor-acrylnitril entstehen nebeneinander α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile und α -Chlor- β -alkoxy-propionsäure-imidoester. Eine Variante der Serin-Synthese nach BROCKMANN und MUSSO¹⁾ wird beschrieben. Zum Unterschied von den α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen tritt bei Umsetzungen der α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile offenbar keine cyclische Onium-Zwischenstufe auf; statt dessen kann bei Substitutionsreaktionen am Cl-Atom die β -ständige Alkoxygruppe ebenfalls ausgetauscht werden.

Wie in früheren Arbeiten²⁾ gezeigt wurde, reagieren α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile und -ester bei Substitution des Chloratoms oder bei der HCl-Eliminierung überwiegend unter Umlagerung der Thioäthergruppe in die α -Stellung. Da wir beobachtet hatten³⁾, daß sich Methanol in Gegenwart von Natriummethylat offenbar leicht an α -Chlor-acrylnitril addieren läßt, schien es uns von Interesse zu untersuchen, ob die somit gut zugänglichen α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile unter geeigneten Bedingungen in einer den Schwefelverbindungen analogen Weise Umlagerung der Alkoxygruppe in die α -Stellung zeigen könnten. In diesem Falle müßten intermediär cyclische Oxoniumsalze des nebenstehenden Typs auftreten.



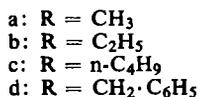
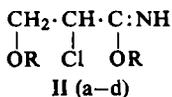
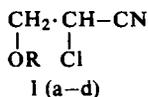
¹⁾ H. BROCKMANN und H. MUSSO, Chem. Ber. 87, 590 [1954].

²⁾ K. D. GUNDERMANN, Liebigs Ann. Chem. 588, 167 [1954]; K. D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 91, 1330 [1958].

³⁾ K. D. GUNDERMANN und G. HOLTSMANN, Chem. Ber. 91, 160 [1958].

Andererseits sind α -Brom- β -alkoxy-propionsäure-Derivate als Ausgangsmaterial für Synthesen des DL-Serins verwendet worden^{1,4)}, ohne daß man Anzeichen für Umlagerungen der Alkoxygruppe berichtet hätte; letztere müßten z.B. durch das Auftreten von Derivaten des DL-Isoserins erkennbar sein.

Die α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile I (a–c) wurden durch Umsetzung von α -Chlor-acrylnitril mit dem betreffenden Alkohol in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumalkoholat bei 60–100° und anschließende Fraktionierung erhalten. Auch Benzylalkohol läßt sich an α -Chlor-acrylnitril addieren; es gelang aber nicht, reines α -Chlor- β -benzyloxy-propionitril (Id) durch Destillation zu gewinnen (vgl. hierzu die Beobachtungen von W. GRASSMANN und Mitarbb.⁵⁾ beim α -Brom- β -benzyloxy-propionsäure-ester); vielmehr deuten die Analysendaten eines in schlechter Ausbeute gewonnenen rohen Id darauf hin, daß bei den für die Destillation auch im Hochvakuum erforderlichen Temperaturen (ca. 120°) bereits merklich Rückspaltung in die Ausgangskomponenten stattfindet. Diese thermische Instabilität der α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile ist wohl auch die Ursache dafür, daß die Ausbeuten mit zunehmender Größe der Alkoxygruppe geringer werden (Ia bis zu 80% d. Th., Ic 43% d. Th.), wenn man durch Destillation aufarbeitet.



Neben der Addition an die C=C-Doppelbindung des α -Chlor-acrylnitrils wurde stets auch Addition des Alkohols an die Nitrilgruppe beobachtet. Neben Ib und Ic konnten die entsprechenden α -Chlor- β -alkoxy-propionsäure-imidoester II b und II c rein isoliert werden. Ihre Struktur ergab sich u. a. aus dem IR-Spektrum (Iminbande bei 1650/cm, keine Nitrilbande bei 2250/cm) und der vorsichtigen Hydrolyse zu den entsprechenden α -Chlor- β -alkoxy-propionsäure-estern. Damit ist ein weiteres präparatives Beispiel für die Bildung von Imidoestern unter basischer Katalyse gegeben⁶⁾. Die Darstellung von reinem α -Chlor- β -methoxy-propionsäure-imidomethylester (IIa) gelang bisher wegen der schwierigen Abtrennbarkeit von mitentstandenen Ia noch nicht.

Bei der Destillation des Umsetzungsproduktes von Benzylalkohol und α -Chlor-acrylnitril wurde als Nebenprodukt in ca. 5-proz. Ausbeute α -Chlor- β -benzyloxy-propionamid erhalten. Es dürfte durch PINNER-Spaltung⁷⁾ aus dem nicht isolierten Imidoester II d entstanden sein, denn der für dessen Salzbildung erforderliche Chlorwasserstoff tritt bei der obigen, unter merklicher Zersetzung verlaufenden Destillation auf.

Es wurde auch versucht, die Chlornitrile vom Typ I durch Umsetzung von α - β -Dichlor-propionitril mit Natriumalkoholat zu erhalten, jedoch bildeten sich dabei schwer trennbare Gemische aus Chlornitril, Imidoester und Ausgangsmaterial.

4) J. L. WOOD und V. DU VIGNEAUD, J. biol. Chemistry **134**, 413 [1940].

5) W. GRASSMANN, E. WÜNSCH, P. DEUFEL und A. ZWICK, Chem. Ber. **91**, 538 [1958].

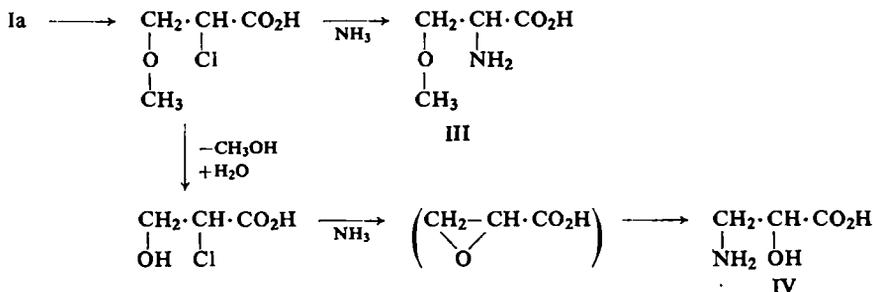
6) Vgl. TH. CUVIGNY, Bull. Soc. chim. France **1957**, 655; F. CRAMER, K. PAWELZIK und H. J. BALDAUF, Chem. Ber. **91**, 1049 [1958].

7) A. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate, Verlag R. Oppenheim, Berlin 1892.

Erhitzte man Ia möglichst kurze Zeit (30 Min.) mit 20-proz. Salzsäure auf 100°, so erhielt man in ca. 70-proz. Ausbeute reine α -Chlor- β -methoxy-propionsäure, die mit Ammoniak chromatographisch reines *O*-Methyl-DL-serin (III) ergab. Auch die direkte Umsetzung des rohen Verseifungsproduktes von Ia analog dem Verfahren von BROCKMANN und MUSSO¹⁾ zu DL-Serin war mit 50–60-proz. Ausbeute (bezogen auf Ia) möglich.

Wurde Ia dagegen 4 Stdn. der Einwirkung von 20-proz. Salzsäure bei 100° ausgesetzt, so ergab die anschließende Umsetzung der Hydrolysenprodukte, die einen bis zu 50% d. Th. zu niedrigen Methoxylgehalt aufwiesen, mit Ammoniak in ca. 60-proz. Ausbeute ein kristallines Gemisch aus *O*-Methyl-DL-serin (III) und DL-Iso-serin (IV); letzteres konnte durch seine geringere Löslichkeit in Äthanol-Wasser vom Serin-Derivat getrennt werden. Das Mengenverhältnis von III und IV beträgt 4:1 bis 6:1; es wird offenbar durch kleine Unterschiede bei der Durchführung der Hydrolyse von Ia beeinflußt. Achtstündige Hydrolyse von Ia und anschließende Aminierung ergaben an kristallisierbaren Aminosäuren nur noch DL-Iso-serin in ca. 25-proz. Ausbeute.

Die Entstehung von Iso-serin ist darauf zurückzuführen, daß die bei der Verseifung von Ia zunächst gebildete α -Chlor- β -methoxy-propionsäure bei längerer Einwirkung der Salzsäure in α -Chlor- β -hydroxy-propionsäure übergeht, welche bei der anschließenden Aminierung über Glycidsäure als Zwischenstufe in bekannter Weise⁸⁾ Iso-serin ergibt:



Es ist auszuschließen, daß IV aus α -Chlor-acrylsäure (bei der Hydrolyse von Ia durch Methanol-Abspaltung aus der zunächst gebildeten α -Chlor- β -methoxy-propionsäure) oder aus α,β -Dichlor-propionsäure (entstanden durch HCl-Anlagerung an wie eben erwähnt gebildete α -Chlor-acrylsäure) durch die Umsetzung mit Ammoniak gebildet worden ist, denn, wie wir fanden, ergibt α,β -Dichlor-propionsäure mit Ammoniak im wesentlichen α,β -Diamino-propionsäure, α -Chlor-acrylsäure fast nur polymeres Harz⁹⁾.

BROCKMANN und MUSSO¹⁾ fanden, daß man DL-Serin durch Umsetzung von α -Brom- β -methoxy-propionitril mit Ammoniak und anschließende energische Hydrolyse in ebenso guter Ausbeute erhalten kann, als wenn man umgekehrt das Nitril zu

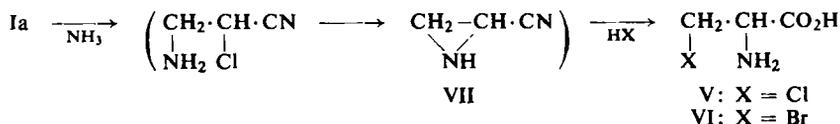
⁸⁾ P. MELIKOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1265 [1881].

⁹⁾ Vgl. hierzu auch C. C. IWANOW und M. M. KOTON, J. gen. Chemistry (UdSSR) 28, 661 [1958].

nächst zur α -Brom- β -methoxy-propionsäure verseift und diese aminiert und entmethylt.

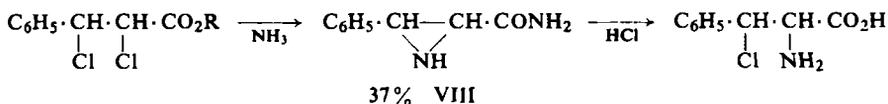
α -Chlor- β -methoxy-propionitril (Ia) dagegen ergab bei der Umsetzung mit wäßrigem oder flüssigem Ammoniak viel Harz; die Menge des Ammoniumchlorids zeigte praktisch quantitative Abspaltung des Chlors aus Ia an. Die nach Abtrennen der Harze erhaltenen basischen Produkte ergaben beim Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure α -Amino- β -chlor-propionsäure (V), entsprechend mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure α -Amino- β -brom-propionsäure (VI) als einzige kristallin faßbare Aminosäuren neben einer komplexen Mischung weiterer ninhydrin-positiver Substanzen, unter denen sich nach den Papierchromatogrammen auch geringe Mengen von Serin, Isoserin und α,β -Diamino-propionsäure befanden. Die Ausbeuten an den reinen kristallinen β -Halogen- α -amino-propionsäuren V und VI waren mit 20 bzw. 15% d. Th. gering; dies erklärt sich jedoch nicht nur aus der erwähnten starken Verharzung der Ansätze, sondern auch aus der die Kristallisation hemmenden Anwesenheit der vielen Begleitstoffe sowie aus der Notwendigkeit, die relativ labilen freien Aminosäuren zu isolieren und umzukristallisieren¹⁰⁾. Wahrscheinlich sind die entstandenen Mengen an V und VI nicht unbeträchtlich größer. α -Amino- β -brom-propionsäure (VI) ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Da sich unter unseren Versuchsbedingungen die Säuren V und VI nicht aus zunächst entstandenem Serin (durch Umsetzung des alkoholischen Hydroxyls mit HCl bzw. HBr) gebildet haben können, wie aus Modellversuchen hervorging, kommt für ihre Entstehung nur folgender Reaktionsweg in Betracht:



Als Zwischenprodukt muß somit das noch nicht bekannte Äthylenimin-carbonsäure-nitril (VII) angenommen werden. Bisher ist es nicht gelungen, VII direkt aus den Umsetzungsprodukten von Ia mit Ammoniak zu isolieren. Andererseits aber wurde V in ca. 23-proz. Reinausbeute auch durch Umsetzung von α,β -Dichlor-propionitril mit Ammoniak und gleiche Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wie bei der entsprechenden Umsetzung von Ia erhalten.

Y. YUKAWA und S. KIMURA¹¹⁾ stellten in mäßiger Ausbeute aus α,β -Dichlor- β -phenyl-propionsäureester und Ammoniak β -Phenyl-äthylenimin- α -carbonsäure-amid (VIII) dar, welches mit verd. Salzsäure in β -Chlor- β -phenyl-alanin umgewandelt wurde:



Die Annahme einer Substitution der Methoxygruppe in Ia durch die Aminogruppe findet eine Begründung in den Ergebnissen von E. W. COOK und P. H. MOSS¹²⁾, die

¹⁰⁾ Vgl. E. FISCHER und K. RASKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3717 [1907].

¹¹⁾ J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 78, 454; zit. nach C. 1957, 10992.

¹²⁾ Amer. Pat. 2425 693 [1944]; C. 1948 II, 421; Ind. Engng. Chem. 40, 1565 [1948].

β -Alkoxy-propionitrile mit sek. Aminen, wenn auch unter etwas drastischeren Reaktionsbedingungen, in β -Dialkylamino-propionitrile umwandeln konnten.

Wie nach l. c.¹⁾ zu erwarten, ergibt α -Brom- β -methoxy-propionitril im Gegensatz zu den soeben berichteten Befunden mit Ia bei der Umsetzung mit Ammoniak und anschließender Hydrolyse des Reaktionsproduktes mit 20-proz. Salzsäure im wesentlichen nur *O*-Methyl-serin (III).

Dem MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND VERKEHR DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Förderung dieser Arbeit. — Die CHEMISCHEN WERKE HÜLS stellten freundlicherweise Chemikalien zur Verfügung, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Chlor- β -alkoxy-propionitrile (I)

Allgemeines Darstellungsverf.: Einer auf 50–60° erwärmten Mischung aus 1 Mol. frisch dest. α -Chlor-acrylnitril und 4 Moll. des betr. Alkohols ließ man unter Rühren die Lösung von $\frac{1}{20}$ Grammatom Natrium in 1 Mol. des Alkohols zutropfen. Man erwärmte noch 15 Min. weiter und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Dann neutralisierte man durch Einleiten von CO₂ und fraktionierte. Mitentstandener α -Chlor- β -alkoxy-propionsäure-imido-alkylester befindet sich jeweils in den höher siedenden Anteilen.

α -Chlor- β -methoxy-propionitril (Ia): Ausb. 70–80 % d. Th., Sdp.₁₂ 69–71°, n_D^{20} 1.4331.

C₄H₆ClNO (119.5) Ber. C 40.18 H 5.06 Cl 29.64 N 11.72

Gef. C 40.05 H 5.32 Cl 29.34 N 11.74

Beim Aufbewahren der Destillationsrückstände von Ia kristallisierte das *Trimere* (2.4.6-Tris-[α -chlor- β -methoxy-äthyl]-1.3.5-triazin). Nach Umkristallisieren aus wenig Methanol Schmp. 59–61°.

C₁₂H₁₈Cl₃N₃O₃ (358.7) Ber. Cl 29.64 N 11.72

Gef. Cl 29.46 N 11.53 Mol.-Gew. 349 (kryoskop. in Benzol)

Schwer löslich in Wasser, leicht in allen üblichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther.

α -Chlor- β -äthoxy-propionitril (Ib): Ausb. 50 % d. Th., Sdp.₁₄ 75–76°, n_D^{20} 1.4323.

C₅H₈ClNO (133.6) Ber. C 44.95 H 6.04 Cl 26.54 Gef. C 44.72 H 6.13 Cl 26.60

α -Chlor- β -[*n*-butoxy]-propionitril (Ic): Ausb. 43 % d. Th., Sdp._{0.4} 69–71°, n_D^{20} 1.4371.

C₇H₁₂ClNO (161.6) Ber. C 52.01 H 7.48 Cl 21.94 N 8.67

Gef. C 51.89 H 7.34 Cl 21.81 N 8.24

α -Chlor- β -methoxy-propionsäure, *O*-Methyl-DL-serin (III): 44 g Ia wurden mit 100 ccm 20-proz. Salzsäure unter sehr intensivem Rühren (vgl. hierzu BROCKMANN und MUSSO¹⁾) 30 Min. auf 100° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde einmal mit 100 ccm, dann 7 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Rückstand der vereinigten Ätherextrakte 1 Stde. i. Vak. auf 90° erwärmt und danach fraktioniert. Sdp._{0.3} 98–100°, n_D^{20} 1.4519, Ausb. 70 % d. Th.

C₄H₇ClO₃ (138.6) Ber. C 34.67 H 5.09 Cl 25.59 Gef. C 34.72 H 5.14 Cl 25.49

A. N. NESSMEJANOW und Mitarbb.¹³⁾ fanden für auf anderem Wege dargestellte α -Chlor- β -methoxy-propionsäure Sdp._{1.5} 79°, n_D^{20} 1.4569.

¹³⁾ Iswjest. Akad. Nauk SSSR 1958, 152.

Reine α -Chlor- β -methoxy-propionsäure wurde mit der 10fachen Menge konz. wäbr. Ammoniak 8 Stdn. im Autoklaven auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte über eine Kationen-Austauschersäule (Lewatit S 100); das mit *n* Ammoniak erhaltene Eluat wurde i. Vak. eingedampft. Ausb. nach Umkrist. aus Wasser/Äthanol 69 % d. Th. an chromatographisch reinem *O*-Methyl-DL-serin¹⁴), Zers.-P. 236° (LINSTRÖM-Block).



R_T-Wert: 0.56 (aufsteigend, Pyridin/Wasser 65:35, Whatman-No. 1-Papier).

DL-Serin aus *Ia*: Durch Aminierung von roher α -Chlor- β -methoxy-propionsäure und Ätherspaltung der nicht isolierten III, wie i. c.¹⁾ angegeben. Ausb. durchschn. 55 % d. Th., bez. auf *Ia*.

DL-Isoserin (und *O*-Methyl-DL-serin (III)) aus *Ia*: 12 g *Ia* wurden mit 120 ccm 20-proz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rühren auf 100° erhitzt. Man ätherte gründlich aus, aminierte den Rückstand der Ätherextrakte wie bei III angegeben und erhielt nach Aufarbeitung über eine Kationen-Austauschersäule 6.9–7.5 g eines krist. Gemisches aus *DL*-Isoserin und III. Methoxylgehalt 22.3–20.5 %, entspr. 14.3–21.2 % Isoserin-Gehalt.

7.5 g Gemisch mit 20.5 % Methoxylgehalt wurden in der gleichen Menge Wasser gelöst und durch vorsichtige Zugabe des doppelten Vol. absol. Äthanol 2.0 g Kristalle erhalten, die nach 2maligem Umkristallisieren aus 50-proz. Äthanol 1.12 g chromatographisch reines *DL*-Isoserin ergaben (ca. 70 % des im Gemisch enthaltenen Isoserins; ca. 11 % d. Th., bez. auf *Ia*). Aus den Mutterlaugen wurde durch fraktionierte Kristallisation (Wasser/Äthanol) reines III isoliert.

Bei 8stdg. Erhitzen von 10 g *Ia* mit Salzsäure und Weiterverarbeitung wie oben konnten nur 1.8 g (ca. 25 % d. Th.) krist. *DL*-Isoserin gewonnen werden.

α -Amino- β -chlor-propionsäure (V) und *α* -Amino- β -brom-propionsäure (VI) aus *Ia*

3 g *Ia* wurden in einem stark gekühlten Autoklaven mit 30 ccm flüss. Ammoniak versetzt. Man beließ über Nacht bei Raumtemp. und erwärmte dann 30 Min. auf 60°. Der nach Abdampfen des Ammoniaks verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit je 15 ccm Benzol ausgezogen, bis das Benzol farblos blieb. Ungelöst blieben neben harzartigen Produkten über 90 % d. Th. an NH_4Cl .

a) Die vereinigten Benzolextrakte wurden 3mal mit je 20 ccm 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand mit der 4fachen Menge 20-proz. Salzsäure 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Danach dampfte man i. Vak. zur Trockne, nahm mit 5 ccm Wasser auf, saugte vom NH_4Cl ab, engte das Filtrat auf etwa 3.5 ccm ein und versetzte unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit konz. Ammoniakwasser, bis ein schwacher Ammoniakgeruch bestehen blieb. Durch vorsichtige tropfenweise Zugabe von insgesamt 14 ccm absol. Äthanol erhielt man 0.8 bis 1.0 g rohe, noch NH_4Cl enthaltende *α* -Amino- β -chlor-propionsäure (V), die durch Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol rein erhalten wurde. Ausb. ca. 0.6 g (20 % d. Th.), Zers.-P. 142°. V lieferte bei mehrstdg. Kochen in wäbr. Lösung *DL*-Serin und bei Reduktion mit Natriumamalgam¹⁰) α -Alanin.

b) Die wie oben erhaltenen Benzolextrakte wurden 3mal mit je 20 ccm 12-proz. Bromwasserstoffsäure ausgeschüttelt und der nach Eindampfen der sauren Extrakte erhaltene Rückstand 3 Stdn. mit 48-proz. *HBr* (4 ccm pro g Rückstand) auf dem Dampfbad erhitzt. Weitere Aufarbeitung entspr. a). Ausb. an roher, noch NH_4Br enthaltender *α* -Amino- β -brom-propionsäure (VI) 1.0–1.3 g. Man löste in 5 ccm warmem Wasser (70°), entfärbte die Lösung

¹⁴) NOBUO IZUMIYA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 71, 214 [1950]; zit. nach C. A. 1951, 7011i.

mit wenig Kohle und brachte reine VI durch vorsichtige Zugabe des gleichen Vol. absol. Äthanol zur Kristallisation. Ausb. 0.6–0.7 g (14–17 % d. Th.). Farblose Blättchen, die sich auch in verschlossenem Gefäß allmählich bräunlich färben. Zers.-P. 128–130°.

$C_3H_6BrNO_2$ (168.0) Ber. C 21.55 H 3.59 Br 47.92 N 8.38
Gef. C 21.73 H 3.55 Br 47.53 N 8.36

VI ergab in wäßr. Lösung eine intensiv blaue Ninhydrin-Reaktion, jedoch auf dem Papierchromatogramm (Pyridin/Wasser) nach Trocknen bei 80–100° keinen Ninhydrin-Fleck.

VI wurde analog V durch Überführen in DL-Serin und DL- α -Alanin identifiziert.

Die Mutterlaugen der rohen Aminosäuren V und VI enthielten nach den Papierchromatogrammen eine komplexe Mischung ninhydrinpositiver Substanzen, aus der weitere kristalline Produkte nicht isoliert werden konnten.

α -Amino- β -chlor-propionsäure (V) aus α,β -Dichlor-propionitril: 3 g α,β -Dichlor-propionitril¹⁵⁾ wurden mit 30 ccm flüss. Ammoniak umgesetzt und die Aufarbeitung wie bei der Darst. von V aus Ia vorgenommen. Ausb. an V 0.62–0.70 g (21–23 % d. Th.).

α -Chlor- β -alkoxy-propionsäure-imidoester (II)

Die Darstellung erfolgte ähnlich wie bei den Nitrilen I, jedoch ließ man das α -Chlor-acrylnitril dem alkoholhaltigen Alkohol zutropfen. Sorgfältige Fraktionierung der Reaktionsprodukte zur Abtrennung des (tiefer siedenden) jeweiligen Chlornitrils ist erforderlich.

α -Chlor- β -äthoxy-propionsäure-imido-äthylester (IIb): Ausb. 50–60% d. Th., Sdp.₁₄ 94 bis 96°, n_D^{20} 1.4437.

$C_7H_{14}ClNO_2$ (179.7) Ber. C 46.80 H 7.86 Cl 19.74 N 7.80
Gef. C 46.92 H 7.89 Cl 19.57 N 7.75

Hydrolyse zu *α -Chlor- β -äthoxy-propionsäure-äthylester:* Man schüttelte eine äther. Lösung von IIb 30 Min. mit dem gleichen Vol. ca. 10-proz. Salzsäure und fraktionierte die äther. Lösung oder behandelte IIb mit alkohol.-wäßr. Salzsäure nach CUVIGNY⁶⁾. Ausb. praktisch quantitativ. Sdp.₁₄ 81–83°, n_D^{20} 1.4280.

$C_7H_{13}ClO_3$ (180.6) Ber. C 46.55 H 7.26 Gef. C 46.53 H 6.94

*α -Chlor- β -[*n*-butoxy]-propionsäure-imido-*n*-butylester (IIc):* Ausb. 34 % d. Th., Sdp._{0.5} 105 bis 107°, n_D^{20} 1.4481.

$C_{11}H_{22}ClNO_2$ (235.8) Ber. C 56.05 H 9.49 Cl 15.04 N 5.94
Gef. C 55.58 H 9.47 Cl 14.95 N 5.70

Hydrolyse wie bei IIb ergab *α -Chlor- β -[*n*-butoxy]-propionsäure-*n*-butylester*, Sdp._{0.2} 89 bis 92°, n_D^{20} 1.4357.

$C_{11}H_{21}ClO_3$ (236.7) Ber. C 55.81 H 8.94 Cl 14.98 Gef. C 56.01 H 8.93 Cl 14.91

α -Chlor- β -benzyloxy-propionsäure-amid: Bei der frakt. Destillation des entsprechend I, a–c, aus α -Chlor-acrylnitril, Benzylalkohol und Natriumbenzylat erhaltenen Umsetzungsproduktes ging nach großen Mengen niedriger siedender Anteile bei 170–190°/0.4 Torr ein dickflüssiges Öl über, das z. T. kristallisierte. Schmp. 82° (aus Äther/Petroläther); Ausb. ca. 5 % d. Th.

$C_{10}H_{12}ClNO_2$ (213.5) Ber. C 56.21 H 5.66 Cl 16.60 N 6.56
Gef. C 56.30 H 5.70 Cl 16.42 N 6.54

Mol.-Gew. 214 (nach RAST in Campher)

¹⁵⁾ H. BRINTZINGER und Mitarbb., Angew. Chem. 60, 311 [1948].