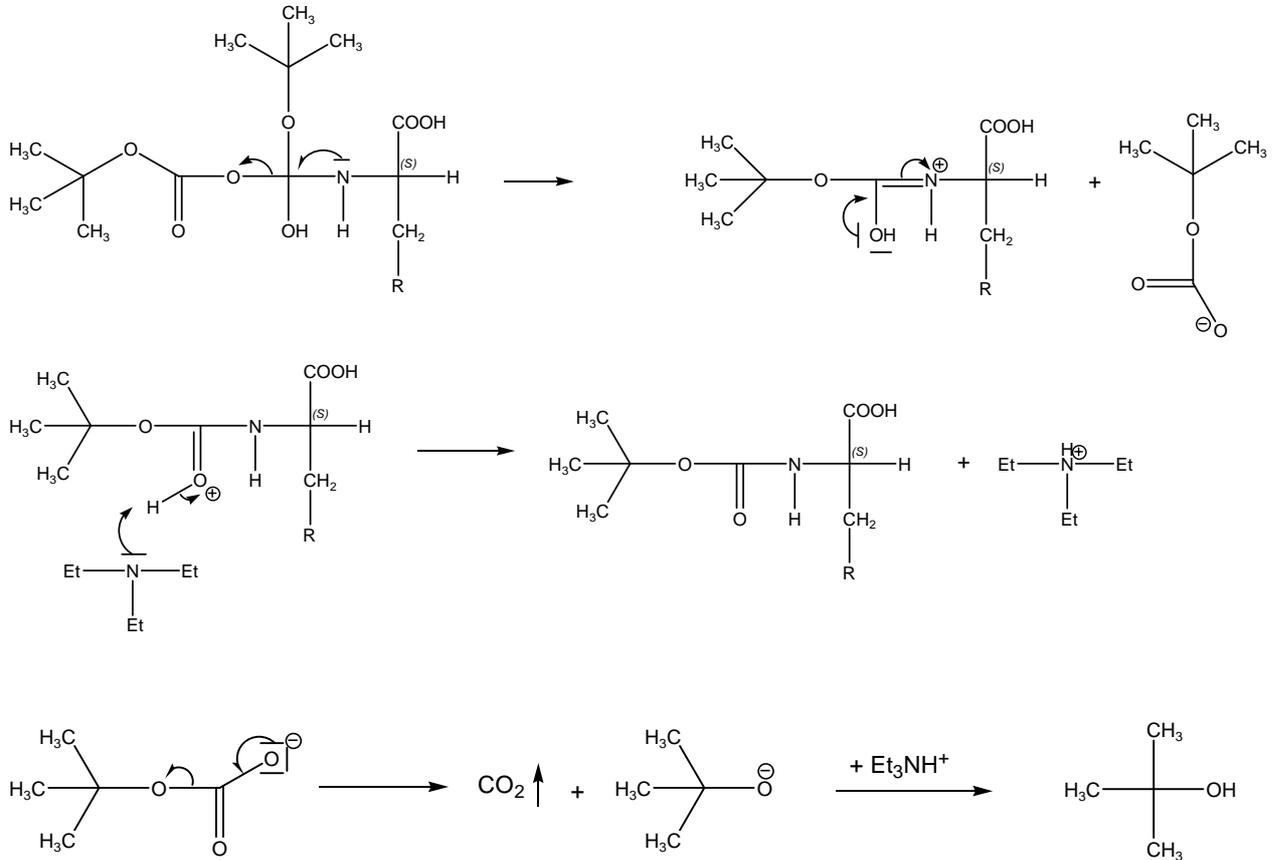


Das Molekül besitzt mehrere mesomere Grenzstrukturen. Durch Ausbildung einer C-N-Doppelbindung wird ein *tert.*-Butyl-oxo-carboxylat-Anion abgespalten. Dieses zersetzt sich zu Kohlendioxid und einem *tert.*-Butanolat-Anion. Im letzten Schritt abstrahiert das zugesetzte Triethylamin vom entstehenden Kation ein Proton und überträgt es auf das *tert.*-Butyl-oxo-carboxylat-Anion, womit *tert.*-Butanol entsteht



2. Durchführung:

Eine Lösung von 3,6 g (18 mmol) Di-*tert.*-butyl-dicarbonat in 30 ml Dioxan wurde zu einer Lösung von 2,9 g (17 mmol) (S)-Asparaginsäure-β-allylester in 20 ml Wasser gegeben. Unter Rühren wurden über 90 Minuten 3,9 ml (2,8 g; 28 mmol) Triethylamin zugegeben und die zweiphasige Mischung über Nacht gerührt.

Danach wurde die Reaktionsmischung dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml Wasser extrahiert und anschließend die vereinigten wässrigen Phasen mit 1N Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Hierbei trübte sich die Lösung zunächst und es schied sich eine ölige Flüssigkeit ab. Dieses Gemisch wurde dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit wurde an der Ölpumpe für mehrere Stunden getrocknet.

3. Ausbeute:

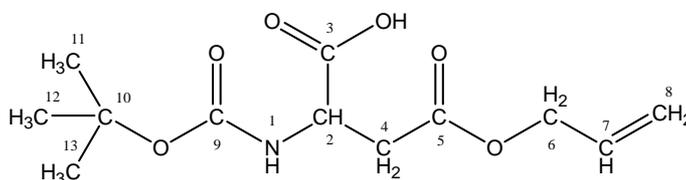
Es wurden 4,4 g (16 mmol) Boc-(L)-asparaginsäure- β -allylester erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 94%, die Literaturausbeute für das hier nicht dargestellte Dicyclohexylammoniumsalz beträgt 93%. [1]

4. Charakterisierung [1;4]:

Leicht gelbliches, viskoses Öl mit einem spez. Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -9^\circ$ (c=10,1 mg in 1 ml Methanol, Lit: n.a.(+15,5 für das Dicyclohexylammoniumsalz).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ ppm = 9.19 (s, 1 H, **H-3**), 5.85 – 5.95 (m, 1 H, **H-7**), 5.53 (d, 1 H, **H-1**, $^3J_{\text{H-1, H-2}} = 7.9$ Hz), 5.35-5.23 (m, 2 H, **H-8**), 4.58 – 4.65 (m, 3 H, **H-2**, **H-6**), 3.05 (dd, 1 H, **H-4a**, $^2J_{\text{H-4a, H-4b}} = 17.28$ Hz, $^3J_{\text{H-4a, H-2}} = 3.8$ Hz), 2.98 (dd, 1 H, **H-4b**, $^2J = 17.32$ Hz, $^3J_{\text{H-4b, H-2}} = 4.84$ Hz), 1.45 (s, 9 H, **H-11**, **H-12**, **H-13**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 175,78$ (**C-3**), 171,21 (**C-5**), 156,01 (**C-9**), 132,02 (**C-7**), 119,13 (**C-8**), 50,19 (**C-2**), 36,95 (**C-4**), 77,44 (**C-6**), 66,20 (**C-10**), 28,68 (**C-11/12/13**).



5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [6;7]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Di- <i>tert.</i> -butyl-dicarbonat	T+	-	10-26-36/38-43	28.1-36/37-45	Behälter für halogenfreie organische LM
L-Asparaginsäure- β -allylester	-	-	-	-	in Wasser lösen, Behälter für halogenfreie organische LM
Boc-(L)-asparaginsäure- β -allylester	-	-	-	-	in Ethylacetat lösen, Behälter für halogenfreie organische LM
Triethylamin	F, C	4,2 mg/m ³	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45	Behälter für halogenfreie organische LM
Salzsäure, konz.	C	8 mg HCl(g)/m ³	34-37	26-36/37/39-45	Behälter für anorganische Säuren, nitratfrei
Hexan	F, Xn, N	180 mg/m ³	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62	Behälter für halogenfreie organische LM
Ethylacetat	F, Xi	1500 mg/m ³	11-36-66-67	16-26-33	Behälter für halogenfreie organische LM

6.Literatur

- [1] Belshaw; Synthetic Communications; **1990**; 20(20); S. 3157ff.
- [2] Beyer, Walter; Lehrbuch der Organischen Chemie.; S. Hirzel-Verlag, Stuttgart; 22. Auflage 1991; S. 831.
- [3] Autorenkollektiv; Organikum; Barth Verlagsges.; 19. Auflage **1993**; S. 505.
- [4] Vollhardt; Organische Chemie;VCH, Weinheim; 1. Aufl. 1990; S.1262ff.
- [5] Hesse, Meier, Zeeh; Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie; Thieme-Verlag; Stuttgart; 5. überarb. Aufl. **1995**; S. 206.
- [6] Merck ChemDAT Datenbank Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.
- [7] Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, www.sigmaaldrich.com.

Anlage: - NMR-Spektren