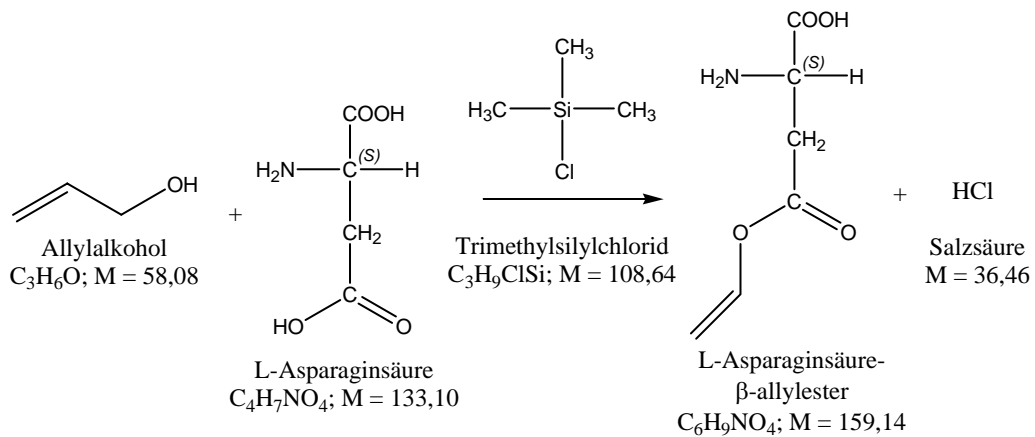
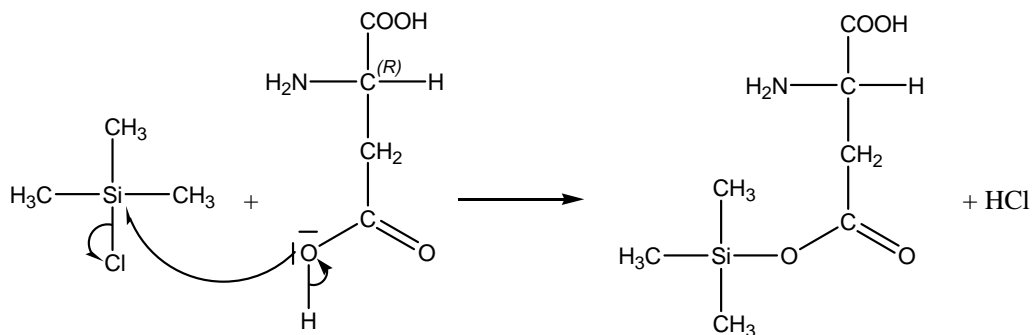


# Darstellung von L-Asparaginsäure-β-Allylester



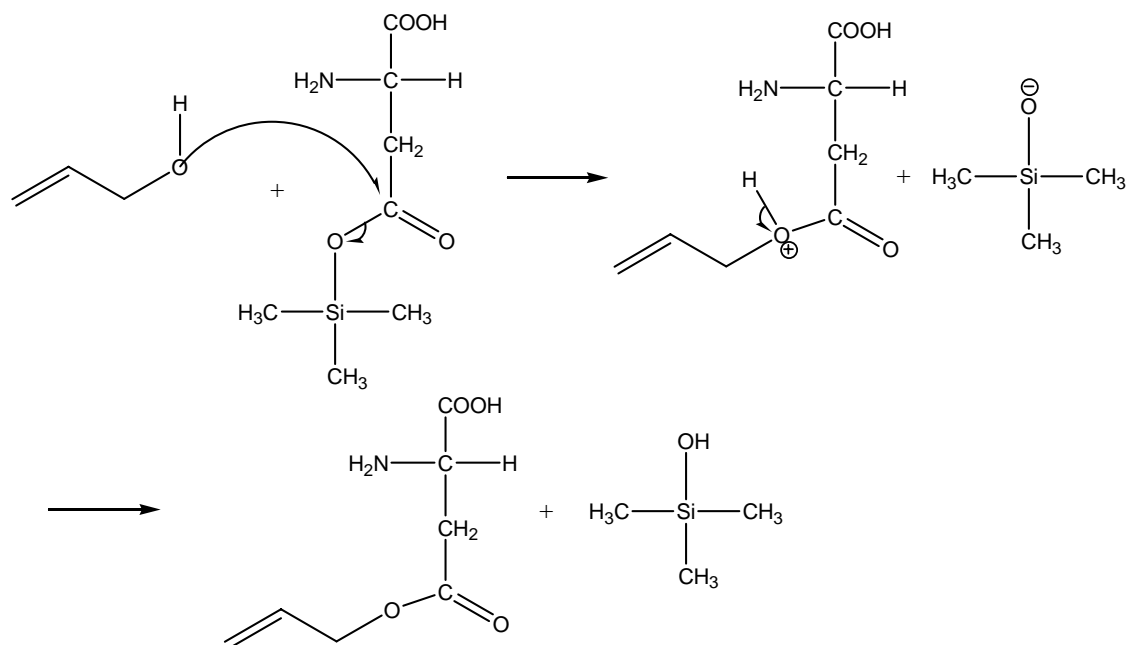
## 1. Mechanismus / Reaktionsgleichungen []:

Erster Reaktionsschritt ist ein nucleophiler Angriff der Carbonsäure am das Trimethylsilylchlorid. Dieser Angriff findet bevorzugt an der β-Position statt, da die Trimethylsilylgruppe sterisch so anspruchsvoll ist, daß der Angriff an C-1 unterdrückt wird:



Die Si-O-Bindung zum Trimethylsilylester bildet sich unter Abspaltung eines Chloridions und eines Protons, es entsteht ein Äquivalent Salzsäure.

Im nächsten Schritt greift der Allylkohol nucleophil den gebildeten Silylester an, es wird ein Silylalkoholat-Anion und das Proton der OH-Gruppe des Allylkohols abgespalten und so die Ladungen ausgeglichen:



Wie aus den Abbildungen ersichtlich, wird das chirale Zentrum bei dieser Reaktion normalerweise nicht angegriffen, erst bei zu langer Reaktionszeit wird auch die andere Säuregruppe verestert und es wird der Diester gebildet.

## 2. Durchführung:

### 2.1 Trocknung und Reinigung der Edukte:

In einem 1 L-Stickstoffkolben wurden 600 ml Allylkohol über ca. 10 g Calciumhydrid 24 Stunden vorgetrocknet, anschließend 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach abdestilliert. Der absolute Allylkohol wurde im Kühlschrank aufbewahrt.

Die L-Asparaginsäure und Trimethylsilylchlorid wurden ohne weitere Reinigung verwendet. [3]

### 2.2 Darstellung des β- Allylesters:

In einem Rundkolben wurden 4,0 g (30 mmol) L-Asparaginsäure in ca. 150 ml Allylkohol gelöst. Danach wurden langsam 9,7 ml (8,2 g; 140 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 500 ml eiskalter Diäthylether langsam zur Reaktionslösung gegossen, wobei ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfiel. Zur Vervollständigung der

Kristallisation wurde das Gemisch mehrere Stunden im Gefrierschrank aufbewahrt. Die Kristalle wurden anschließend abgesaugt, mit eiskaltem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. [1]

### 3. Ausbeute:

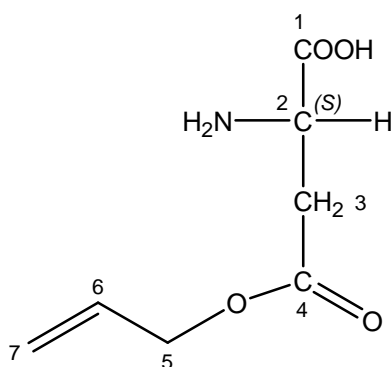
Es wurden 4,3 g ( mmol) L-Asparaginsäure- $\beta$ -Allylester-HCl erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 73%, die Literatursausbeute beträgt 93%. [1]

### 4. Charakterisierung [1;4]:

Weißer, feinkristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 183 °C (Lit. 183-185 °C) und einem spez. Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +19,8^\circ$  (c=10,3 mg in 1 ml Methanol, Lit: +19,0°).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta/\text{ppm} = 5,91\text{-}6,01$  (m, 1 H, **H-6**),  $5,27\text{-}5,38$  (m, 2 H, **H-7**),  $4,67\text{-}4,69$  (m, 2 H, **H-5**),  $4,33\text{-}4,36$  (dd,  $^3J_{\text{H-2,H-3}}=6,0$  Hz, 1 H, **H-2**),  $3,13\text{-}3,16$  (dd,  $^3J_{\text{H-2,H-3}}=5,4$  Hz, 2 H, **H-3**).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta/\text{ppm} = 171,573$  (C-1),  $171,569$  (C-4),  $131,78$  (C-6),  $119,30$  (C-7),  $67,07$  (C-5),  $49,86$  (C-2),  $34,45$  (C-3).



## 5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [6;7]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Diethylether	F+, Xn	308 mg/m <sup>3</sup> .	12-19-22-66-67	9-16-29-33	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
L-Asparaginsäure	-	-	-	-	in Wasser lösen, Behälter für halogenfreie organische LM
Trimethylsilylchlorid	F, C		11-14-35-37	7/9-16-26-36/37/39-45	In Diethylether vorsichtig mit Wasser umsetzen, Behälter für halogenhaltige organ. LM
Allylalkohol	T, N	4,8 mg/m <sup>3</sup>	10-23/24/25-36/37/38-50	36/37/39-38-45-61	Behälter für halogenfreie organische LM
Calciumhydrid	F		15	7/8-24/25-43.6	zuerst vorsichtig mit Isopropanol, dann mit Ethanol, zuletzt mit Wasser umsetzen, in Behälter für halogenfreie 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](http://www.sigmaaldrich.com).

Anlage: - NMR-Spektren