

Verwendung von Enolbenzoat 86% Ausbeute. Das Enolbenzoat ist aus dem Natriumsalz VII mit Benzoylchlorid zugänglich. Aus II wird Phenylimethylpyrazol nach folgender Vorschrift gewonnen:

Zu 108 g Phenylhydrazin werden 45 g konz. H_2SO_4 in 110 cm³ Wasser getropft. Ungeachtet des ausgeschiedenen Sulfats werden 132 g II zuge tropft. Die Innentemperatur steigt, das Salz verschwindet. Es wird 2 h auf 70 °C gehalten, danach mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Bei der Destillation gehen beim Kp₁₈ 138–141 °C 136 g Methyl-phenylpyrazol über, d. h. 85 % d.Th. Der überwiegende Teil davon (ca. 90 %) gibt beim Abkühlen Kristalle vom Fp 36 °C (1-Phenyl-3-methylpyrazol).

5-Methyl-1-pyrazol-carbonamid ($R=CO-NH_2$): Man erhält diese Substanz aus Semicarbazid-hydrochlorid bzw. aus dem Disemicarbazon des Acetessigaldehyds beim Behandeln mit Schwefelsäure nach K. v. Auwers und W. Daniel³⁷⁾; ferner ist sie aus Äthoxy-crotonaldehyd-acetal und Semicarbazid-HCl nach P. L. Viguier³⁾ zugänglich. Aus II und Semicarbazid-hydrochlorid gelingt die Bildung ebenfalls:

66 g II in 70 cm³ Wasser werden mit einer Lösung von 56 g Semicarbazid-chlorhydrat in 90 cm³ Wasser unter Eiskühlung ver-

³⁷⁾ J. prakt. Chem. (2) 110, 263 [1925].

setzt. Nach wenigen Minuten kommt es zur Selbsterwärmung und zur Ausscheidung von 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Nach einigen Stunden werden die Kristalle abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Fp (aus Chloroform-Petroläther): 116 °C. Die Umlagerung zum 3-Methyl-pyrazol-carbonamid tritt beim Kochen in Benzol oder beim Umkristallisieren aus Wasser ein, Fp 127 °C.

Methyl-isoxazol: Das Gemisch aus 3- und 5-Methyl-isoxazol entsteht bei der Umsetzung von VII mit Hydroxylamin-hydrochlorid³⁸⁾. Dieses Gemisch, vorwiegend aus 5-Methyl-isoxazol bestehend, wird auch aus II und Hydroxylamin-hydrochlorid erhalten:

Zu 132 g II und 60 cm³ Wasser wurde eine Lösung von 69 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 70 cm³ Wasser getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf etwa 50 °C. Nach Beendigung des Zutropfens wird 2 h bei 60–70 °C gehalten. Danach wird abgekühlt, mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bei Atmosphärendruck destilliert wird. Die zwischen 117 und 122 °C übergehende Fraktion besteht aus dem Gemisch von 3- und 5-Methyl-isoxazol (hauptsächlich 5-Methyl-isoxazol). Ausbeute 57 g, d. h. 68 % d.Th.

Eingeg. am 28. Februar 1955 [A 642]

³⁸⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 42, 59 [1909].

Zuschriften

Über den Ort des Sauerstoff-Angriffes auf n-Heptan

Von Dr. W. PRITZKOW

Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Es ist außerordentlich schwer, stellungsisomere aliphatische Verbindungen zu trennen oder nebeneinander zu identifizieren. Hierin liegt auch der Grund dafür, daß die Diskussion über den Ort des Angriffes von Reagenzien auf offenkettige Paraffine immer wieder auflebt.

Im Falle des Sauerstoff-Angriffes auf n-Paraffine liegt eine englische Arbeit vor¹⁾, derzufolge sämtliche C-Atome statistisch angegriffen werden. K. I. Iwanow²⁾ fand dagegen im Falle des n-Heptans nur einen Angriff in 2-Stellung, und E. Leibnitz³⁾ nimmt an, daß der Angriff vorwiegend am primären C-Atom erfolgt.

Wir haben die Frage am n-Heptan untersucht. Oxydiert man n-Heptan bei Gegenwart eines Katalysators (z. B. Mn- oder Co-Laurinat) bei 130°/2,5 atü bis zu einem Säuregehalt von ca. 0,5 Val/l, so lassen sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes 5 % einer Fraktion vom Kp 140–180 °C gewinnen, die zu ca. 65 % aus Keton (GO. Z. = 321) und zu 20 % aus Oxyverbindungen (OH. Z. = 109) besteht und die daneben noch etwas Ester enthält. Die Keton-Fraktion läßt sich durch alkalische Verseifung von Estern und Säuren befreien, sie enthält dann nur noch Heptanone und Heptanole.

Um in dieser Keton-Fraktion die isomeren Heptanone nebeneinander identifizieren zu können, wurde eine neue Abbau-methode unter Verwendung der Baeyer-Villiger-Reaktion ausgearbeitet.

Bei der Oxydation von jeweils 0,1 Mol eines reinen Heptanons mit 0,15 Mol Benzopersäure in Chloroform (Oxydationszeit 10 Tage bei Zimmertemperatur) erhält man nach der Aufarbeitung etwa 50 % Ester. Die Ester konnten mit Hydroxylamin in die entspr. Hydroxamsäuren überführt und diese papierchromatographisch getrennt werden. Es entstanden die zu erwartenden Säuren:

- aus Heptanon-2 → Essigsäure
- aus Heptanon-3 → Propionsäure und Valeriansäure
- aus Heptanon-4 → Buttersäure

bzw. die entsprechenden Hydroxamsäuren.

In gleicher Weise wurde die von Estern befreite Keton-Fraktion aus n-Heptanoxydat mit Benzopersäure umgesetzt. Die entstandene Ester-Fraktion wurde durch Destillation isoliert, in das Gemisch der Hydroxamsäuren überführt und diese papierchromatographisch getrennt. Dabei wurden die Hydroxamsäuren von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure ge-

funden, ein Beweis dafür, daß in der Keton-Fraktion alle drei stellungsisomeren n-Heptanone vorhanden sein mußten.

Ein Vergleich der Chromatogramme des Persäureoxydats der Keton-Fraktion und des Persäureoxydats eines 1:1:1-Gemisches der reinen Heptanone ergab, daß im autoxydierten n-Heptan in etwa gleicher Menge Heptanon-2 und Heptanon-3 vorhanden sind, während Heptanon-4 nur in etwa der halben Konzentration vorkommt. Eine exakte quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Elution der Hydroxamsäuren und anschließende Kolorimetrie gelang nicht.

Das gleichzeitige Vorkommen aller drei Heptanone in autoxydiertem n-Heptan im ungefähren Verhältnis 1:1:0,5 beweist, daß der Sauerstoff an den sekundären C-Atomen der Heptan-Kette statistisch angreift. Daß ein Angriff am endständigen C-Atom der Kette nur in sehr geringem Maße stattfindet, ergibt sich daraus, daß Oenanthsäure nur in sehr geringer Menge im Oxydat nachweisbar ist. Bei der papierchromatographischen Aufarbeitung der gebildeten Säuren findet man vorwiegend Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure neben wenig Capronsäure und Oenanthsäure. Daneben entstehen in geringem Maße „oxydierte Säuren“, wahrscheinlich Oxy- und Ketosäuren, die bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

Eingeg. am 20. Juni 1955 [Z 210]

Bouillon-Geruch bei der Threonin-Spaltung

Von Prof. Dr. TH. WIELAND und H. WIEGANDT

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eine vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienene Zuschrift¹⁾ von H. Brockmann und B. Franck gibt uns Veranlassung über unsere auf dem gleichen Arbeitsgebiet liegenden Untersuchungen zu berichten. Bei unserer Beschäftigung mit der Zersetzung von α -Amino- β -oxysäuren und ihren Peptiden²⁾ war auch uns seit langem der später von Phillips³⁾ beschriebene typische Bouillon-Geruch in solchen „Hydrolysaten“, besonders des Threonins, gefallen. Wir haben deshalb vor einiger Zeit begonnen, den spezifischen Geruchstoff aus den Produkten der sauren Threonin-Zersetzung zu isolieren und können bestätigen, daß es sich hierbei um α -Ketobuttersäure handelt.

Threonin oder Allothreonin wurden 1 h im Bombenrohr mit konz. Salzsäure auf 160 °C erhitzt und die Ansätze nach teilweisem Abstumpfen der überschüssigen Salzsäure mit Äther extrahiert. In einem Falle kristallisierte beim Destillieren des Extraktes im Vakuum ein Teil der Substanz in hygroskopischen farblosen Kristallen vom Fp um 30 °C (31,5–32 °C⁴⁾) aus. Da diese Menge

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 303 [1955].

²⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, Chem. Ber. 82, 468 [1949] u. Th. Wieland, H. Cords u. E. Keck, ebenda 87, 1312 [1954].

³⁾ D. M. P. Phillips, Nature [London] 173, 1092 [1954].

⁴⁾ van der Steen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27, 231 [1902].

¹⁾ J. L. Benton u. M. M. Wirth, Nature [London] 173, 269 [1953].

²⁾ K. I. Iwanow, V. K. Sawinowa u. V. P. Zhakowskaja, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 72, 903 [1950].

³⁾ E. Leibnitz u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (4), 1, 337 [1955].