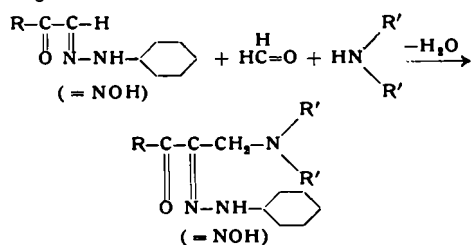


von substituierten Glyoxalen mit Formaldehyd und sek. Aminen glatt und in guter Ausbeute zu den erwarteten Mannichbasen um.



Die gebildeten Mannich-Basen kristallisieren prachtvoll und sind sehr beständig. Mit ihrer Hilfe lassen sich eine Reihe wertvoller Substanzen synthetisieren, worüber wir ausführlich später berichten werden. Als Beispiele der von uns hergestellten Mannich-Basen seien genannt:

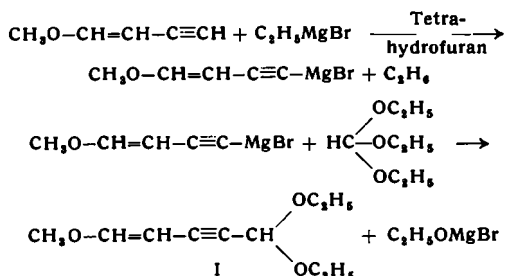
Dimethylamino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 123–124,5 °C
Piperidino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 136,5–138 °C^{a)}
Morpholino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 116–117 °C
Dimethylamino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 75–76 °C
Piperidino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 93–94 °C
Morpholino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 123–124 °C
Dimethylamino-methyl-acetyl-keto-phenylhydrazon Fp 43–44 °C
Piperidino-methyl-acetyl-ketophenylhydrazon Fp 105–106 °C
Morpholino-methyl-acetyl-ketophenylhydrazon Fp 115,5–117 °C
Eingegangen am 14. Oktober 1955 [Z 253]

Neue Synthese des Pyrons-(4)

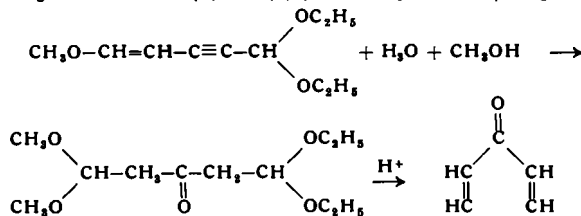
Synthesen mit Acetylen-Verbindungen, I. Mitteil.

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dipl.-Chem. F. ISCHE
Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Die Umsetzung der von Acetylen-Derivaten abgeleiteten Grignard-Verbindungen mit Orthoameisensäure-äthylester führt zu den Acetalen von Aldehyden mit Dreifachbindung. Ähnlich wurde nun die Grignard-Verbindung aus 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) und Äthylmagnesiumbromid mit Orthoameisensäure-äthylester umgesetzt und dabei das 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-al-(5)-diäthylacetal (I) (Kp₁₂: 124–125 °C) in 32proz. Ausbeute erhalten:



Aus (I) konnte durch Erhitzen mit Methanol und wenig Wasser in Gegenwart von Quecksilbersulfat bzw. Schwefelsäure das Pyron-(4) in 92proz. Ausbeute hergestellt werden^{a)}. Die Reaktion könnte folgendermaßen verlaufen: Nach Addition von Wasser an die Dreifachbindung erfolgt Verseifung des Acetals zum 1-Methoxy-penten-(1)-on-(3)-al-(5) und anschließend Ringschluß unter Abspaltung von Methanol. Durch Anlagerung von Methanol und Wasser an die Mehrfachbindungen wäre auch zunächst die Bildung des Pentanon-(3)-dial-(1,5)-bis-dialkylacetals^{a)} möglich:



Die Darstellung des 1-Methoxy-penten-(1)-on-(3)-als-(5) sowie des Pentanon-(3)-dial-(1,5)-tris-dialkylacetals aus Pyron-(4) und die Rückbildung des Pyrons-(4) aus diesen Verbindungen wurde von R. Willstätter und R. Pummerer^{a)} beschrieben.

^{a)} Diese Substanz wurde von P. Duden, K. Bock u. H. J. Reid, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2043 [1905] auf ähnlichem Wege hergestellt.
^{a)} A. Dornow u. F. Ische, DBP.-Anm. C 10871 IVc/12 qu.
^{a)} Vgl. W. F. Anke u. Mitarb. Chem. Ber. 86, 794 [1953].
^{a)} Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3745 [1904]; 38, 1465 [1905].

Die Synthese des Pyrons-(4) war bisher durch Decarboxylierung der Chelidonsäure^{a), b)} möglich. Das durch Ringschluß von 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-al-(5)-diäthylacetal erhaltene Pyron-(4) konnte durch Herstellung des Hydrochlorids^{a)}, des sauren Oxalats^{a)}, des Pikrats^{a)} sowie durch Umsetzung zum Pyridon-(4) mittels Ammoniak identifiziert werden. Auch die Spaltung des Pyron-Ringes durch Reaktion mit Anilin und Eisessig nach W. Borsche und I. Bonacker^{a)} gelang glatt.

Den Chemischen Werken Hüls A.G., Dir. Dr. F. Zobel und Dr. W. Franke, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

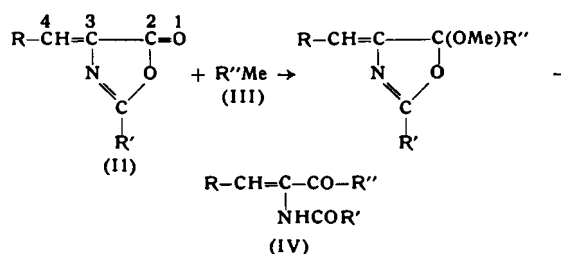
Eingeg. am 26. September 1955 [Z 244]

Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Azlactonen

Von Dr. RUDOLF GOMPPER
und Dipl.-Chem. JOSEF RUF

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische
Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Analog zu den von uns untersuchten Umsetzungen von 2-Oxazolonen mit metallorganischen Verbindungen (I) verlaufen die der ungesättigten Azlactone (II) mit aromatischen Grignard-Verbindungen (III) (Molverhältnis 1 : 1) nach folgendem Schema:



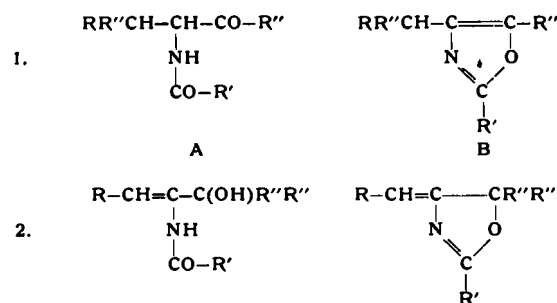
Die ungesättigten α -Acylaminoketone (IV) entstehen in guten Ausbeuten. Mit konz. Schwefelsäure bzw. Acetanhydrid/Schwefelsäure liefern sie substituierte 4-(α -Oxy- bzw. α -Acetoxyalkyl)-oxazole.

Mit aliphatischen Grignard-Verbindungen (V) findet die Addition an II in 1,4-Stellung statt, wobei gesättigte Azlactone (VI) in guten Ausbeuten entstehen. L. Horner und H. Schwahn^{a)} stellen mittels derselben Reaktion ohne Isolierung von VI α -Aminosäuren dar.

Die Azlactone VI lassen sich wiederum mit I umsetzen, wobei α -Acylaminoketone gebildet werden, die sich leicht in Oxazole, Imidazole und Thiazole überführen lassen.

Die Reaktion von II mit III wird von der Struktur von II beeinflusst: aus 2-Phenyl-4-benzaloxazolonen-(5) (VII) entsteht mit Phenyl-MgBr neben IV auch VI; außerdem verläuft die Reaktion langsamer.

Mit 2 Äquivalenten I (R'') bilden sich aus II Verbindungen, für die wir folgende Strukturen diskutieren:



Mit Ausnahme der Umsetzung von VII (Bildung von B) entstehen mit Grignard-Verbindungen in der Hauptsache Substanzen des Typus A, während z. B. mit Butyl-Li die wasserärmeren Verbindungen B erhalten werden. Ein eindeutiger Strukturbeweis steht bis jetzt noch aus. Die Beständigkeit der Verbindungen B gegen heiße Natronlauge sowie die in der Größenordnung des Triphenyloxazols liegenden pK-Werte sprechen für die Oxazol-Struktur 1 B; auch die UV- und IR-Spektren lassen sich dahingehend deuten. Da die IR-Spektren der Substanzen A keine OH-Gruppe erkennen lassen und ein Ringschluß A \rightarrow B möglich ist, müßten die Strukturen 2 ausscheiden. Auffallend ist jedoch, daß

^{a)} Vgl. L. Claisen, ebenda 24, 111 [1891].

^{a)} Ebenda 54, 2680 [1921].

^{a)} Liebigs Ann. Chem. 591, 99 [1955].