

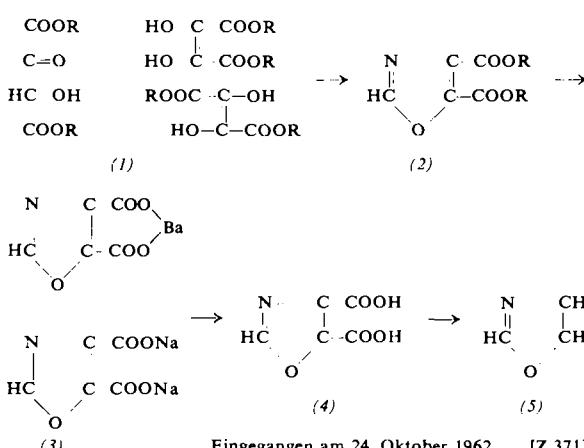
Oxazol-Synthese

Von Prof. Dr. H. Bredereck und Dipl.-Chem. R. Bangert

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Oxazol wurde erstmals von J. W. und R. H. Cornforth [1] dargestellt. Wir berichten kurz über eine verhältnismäßig einfache Synthese.

Hydroxyketobernsteinsäureester, sowie deren isomere Endole [2] (1), liefern beim Erhitzen mit Formamid auf 100 bis 120 °C Oxazoldicarbonsäure-(4.5)-dialkylester (2) (Ausb. 60–70%). Diese lassen sich mit wäßriger Barytlauge bei 50–70 °C oder mit ätherisch-alkoholischer Natronlauge bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zum Barium- bzw. Dinitratumsalz der Oxazoldicarbonsäure-(4.5) (3) verseifen. Durch Erhitzen der wasserfreien Salze in Chinolin mit äquimolaren Mengen Chinolinsulfat in Gegenwart von CuO oder Cu-Pulver als Katalysator erhielten wir ohne Isolierung der verhältnismäßig instabilen Oxazoldicarbonsäure-(4.5) (4) direkt Oxazol (5) in 50–70% Ausbeute.



Eingegangen am 24. Oktober 1962 [Z 371]

[1] J. W. Cornforth u. R. H. Cornforth, J. chem. Soc. (London) 1947, 96.

[2] E. F. Hartree, J. Amer. chem. Soc. 75, 6245 (1953).

Synthese 1-¹⁴C-markierter Polyenfettsäuren

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. W. Stoffel und Dipl.-Chem. E. Bierwirth

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Bei Untersuchungen über den Mechanismus der Biosynthese hochungesättigter Fettsäuren haben wir eine allgemein anwendbare Methode für die Totalsynthese von Polyensäuren mit ¹⁴C-markierter Carboxylgruppe ausgearbeitet.

Nach dem folgenden Reaktionsschema wurden 1-¹⁴C-all cis-Oktadeca-9,12-diensäure (Linolsäure) (1), 1-¹⁴C-all cis-Oktadeca-6,9,12-triensäure (γ -Linolensäure) (2) sowie 1-¹⁴C-all cis-Eicosa-5,8,11,14-tetraensäure (Arachidonsäure) (3) synthetisiert:

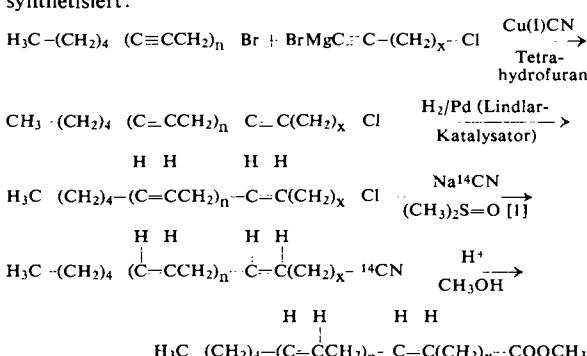
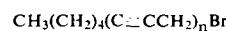


Tabelle 1.



$n = 1 \text{ Kp}_{12} = 90 \text{ } 91^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4862$
 $n = 2 \text{ Kp}_{0,1} = 100–102^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,5115$
 $n = 3 \text{ Kp}_{0,1} = 140^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,5252$



$x = 7 \text{ Kp}_{12} = 94 \text{ } 95^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4549$
 $x = 4 \text{ Kp}_{760} = 144^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4480$
 $x = 3 \text{ Kp}_{760} = 116^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4448$



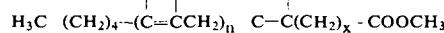
$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation [2]}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 80 \text{ } 130^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3 \text{ Fp} = 18–20^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4804$
 $n_D^{20} = 1,4985$
 farblose Nadeln



$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 70 \text{ } 100^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3$

$n_D^{20} = 1,4702$
 $n_D^{20} = 1,4778$
 $n_D^{20} = 1,4870$



$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 100 \text{ } 130^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3 \text{ oder präp. Gaschromatographie}$

$n_D^{20} = 1,4620 \text{ (1)}$
 $n_D^{20} = 1,4672 \text{ (2)}$
 $n_D^{20} = 1,4797 \text{ (3)}$

Die Nitrilsynthese mit Na^{14}CN und die anschließende säurekatalysierte Verseifung des Nitrils verliefen in jedem Fall mit über 90 % Ausbeute. Die Reinheit der Zwischenprodukte und der Polyensäuremethylester (Tabelle I) wurde durch Gaschromatographie, Wasserstoffzahl, UV- und IR-Spektroskopie sowie Alkaliisomerisation ermittelt.

Eingegangen am 11. Oktober 1962 [Z 369]

[1] R. A. Smiley u. Ch. Arnold, J. Organ. Chemistry 25, 257 (1960).

[2] E. Klenk u. H. Mohrhauer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 320, 218 (1960).

Quantitative gaschromatographische Trennung aller bindungsisomeren n-Octene

Von Dr. Elisabeth Bendel, Marianne Kern, Dipl.-Chem. R. Janssen und Dipl.-Chem. G. Steffan

Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen TH Aachen

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet höhermolekularer Olefine konnten die vier bindungsisomeren n-Octene einschließlich der cis- und trans-Isomeren gaschromatographisch mit der Kolonnenkombination 8 m β,β' -Oxydipropionitril-Silbernitrat [1] – 2 m Diäthylenglykol-Silbernitrat [2] bei 42 °C und einem He-Druck von 1,36 atm einwandfrei quantitativ getrennt werden [3]. Benutzt wurde ein Gerät der Fa. Research Specialties Co., Richmond, Kalifornien.

Tabelle 1 zeigt die Leistungsfähigkeit der Kolonnenanordnung. Die sieben n-Octene sind in der Reihenfolge ihres Auftretens im Chromatogramm angegeben.

n-Octen	Einwaage (Gew.-%)	Gefunden (Gew.-%)
trans-Octen-4	18,0	17,5
trans-Octen-3	9,8	9,1
trans-Octen-2	16,8	17,3
cis-Octen-4	14,1	14,2
Octen-1	18,6	19,7
cis-Octen-3	12,9	12,8
cis-Octen-2	9,8	9,1

Es gelang uns, mit einer 4 m β,β' -Oxydipropionitril-Kolonne die jeweils möglichen cis-trans-Paare der n-Un-

decene zu trennen und auch bereits eine teilweise Aufspaltung der gesamten theoretisch möglichen n -Undecene zu erreichen.

Eingegangen am 11. Oktober 1962 [Z 367]

[1] Vgl. z. B. *H. M. Tenney, Analytic. Chem. 30, 2 (1958)*, *H. S. Knight, Analyt. Chem. 30, 9 (1958)*.

[2] Vgl. *B. W. Bradford et al.*, *J. Inst. Petroleum* **41**, 80 (1955), *F. van de Craats*, *Analyst. chim. Acta* **14**, 136 (1956).

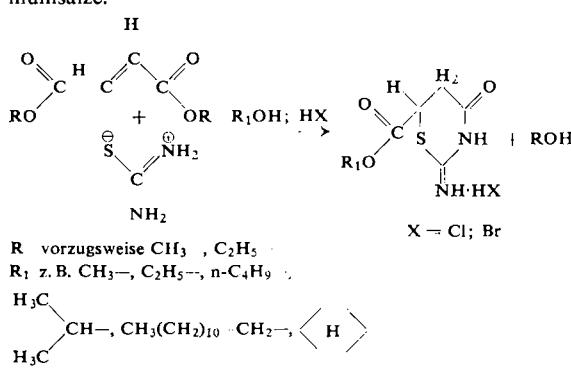
[3] Wir werden an anderer Stelle experimentelle Einzelheiten mitteilen.

Einfache Synthese von 2-Imino-4-oxo-3,5-H-1,3-thiazin-6-carbonsäureestern

Von Dr. Rolf Zimmermann

Abteilung Allgemeine Organica der Firma
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Nach *H. Behringer* und *P. Zillikens* [1] bilden α, β -ungesättigte Monocarbonsäureester mit Isothioharnstoff-hydrochlorid [2] in alkoholischer Lösung offenkettige Isothiuronsalze.



wenn R verschieden von R_1 ist, tritt Umesterung ein.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Umsetzung von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Estern mit Thioharnstoff in mit Salzsäure oder Bromwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösungen in der Wärme unter Ringschluß 2-Imino-4-oxo-3.5 H 1.3-thiazin-6-carbonsäureester gebildet werden (s. Formelschema).

Tabelle 1

R ₁	X	umkristall. aus	Fp [°C]	% Ausb.
CH ₃ —	Cl	Isopropanol/ Äthanol 1:1	178 (Zers.)	89
C ₂ H ₅ —	Cl	Äthanol	180—181 (Zers.)	59
n-C ₃ H ₇ —	Cl	n-Propanol	165—167 (Zers.)	79,2
(CH ₃) ₂ HCH—	Cl	Isopropanol/ Petroläther 1:1	199—200 (Zers.)	70,5
n-C ₄ H ₉ —	Cl	Aceton/ Petroläther 1:1	148—149 (Zers.)	75
CH ₃ (—CH ₂) ₁₀ —CH ₂ —	Cl	Aceton	150 (Zers.)	54
⟨ H ⟩	Cl	Aceton/ Petroläther 2:1	197—198 (Zers.)	62

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen lassen sich, unabhängig von dem Substituenten R_1 , mit 5 n Salzsäure bei 80°C in 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäure, $\text{Fp} = 244\text{--}245^\circ\text{C}$ überführen. Mit methylalkoholischem Ammoniak bilden diese Thiazinderivate das 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäureamid ($\text{Fp} = 222^\circ\text{C}$). Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

Eingegangen am 18. Oktober 1962 [Z 375]

[1] Liebigs Ann. Chem. 574, 140 (1951).

[2] *A. Hantsch*, *ibid.* 296, 94 (1897).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Fortschritte der Kristallstrukturforschung

Vom 25. – 27. Juli 1962 fand in München eine von der Ludwig-Maximilians-Universität, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Internationalen Union für Kristallographie veranstaltete Gedenktagung „50 Jahre Röntgeninterferenzen“ statt, der sich bis zum 31. Juli 1962 ein Symposium über „Fortschritte in der experimentellen und theoretischen Methodik der Kristallstrukturforschung“ anschloß.

M. F. Perutz (Cambridge, England) sprach über „Biologisch wichtige Kristallstrukturen“. Er wandte erstmals die Methode des isomorphen Ersatzes zur Auffindung der Phasen von Eiweißkristallen an. In den von ihm entwickelten Schweratom-Derivaten von Hämoglobin stehen zwei Silber-, bzw. zwei Quecksilberatome einem Eiweißmolekül mit mehr als 5000 Leichtatomen gegenüber. Da der mittlere Struktur faktor des Leichtatomrestes mit der Wurzel aus der Zahl der Atome, und nicht mit der Zahl der Atome selbst zunimmt, streut das Hämoglobinmolekül daher im Mittel wie ein Schweratom mit der etwa 70-fachen Elektronenzahl des Kohlenstoffs. Zwei Quecksilberatome besitzen im Mittel 27 % dieses Streuvermögens. Es kann daher die Streuung der wenigen vorhandenen Schweratome neben den vielen leichten Atomen nicht vernachlässigt werden. So sind beim Einbau der Schweratome sogar beträchtliche Intensitätsänderungen zu erwarten. -- Die sehr hohe Zahl von Atomen in Eiweißmolekülen erfordert die Messung von sehr vielen Reflexen, wenn die Auflösung bis in den atomaren Bereich getrieben werden

soll. Zur Erreichung einer Auflösung von sechs Ångström mußten 10000 Reflexe gemessen werden. Die Auswertung von Phasenwinkeln erlaubt schließlich das Vordringen bis zur atomaren Auflösungsgrenze von 1,5 Å. Insgesamt wurden an sechs Derivaten 240000 Messungen ausgeführt.

Aber selbst wenn die Auflösung nicht bis in den atomaren Bereich getrieben wird, lassen sich wichtige Konstitutions-eigenschaften einer chemischen Verbindung ableiten. Ent-hält das Eiweißmolekül z. B. Peptidketten in der α -Schrau-benanordnung nach *Pauling* und *Corey*, so würden diese bereits bei einer linearen Auflösung von 6 Å als das Molekül durchziehende Schläuche erkennbar sein.

Im ersten Hauptvortrag des Symposiums ging *W. Hoppe*, München, auf die Methoden der Phasenbestimmung ein, die nach wie vor eines der größten Probleme für die rechnerische Auswertung der Beugungsdiagramme darstellt. Bei Verwendung von Elektronenstrahlen scheint prinzipiell eine direkte experimentelle Phasenbestimmung möglich zu sein. Bei Röntgenstrahlen ist man im wesentlichen auch heute noch auf indirekte Methoden angewiesen: Schweratomtechnik und isomorpher Ersatz; Methoden zur Entzifferung der Pattersonstruktur: Ungleichungen und statistische Methoden.

Zwischen Strukturfaktoren oder ihren Produkten lassen sich lineare Gleichungen aufstellen, denen nach Reduzierung auf die Normalgleichungen die Vorzeichen für Strukturfaktoren