

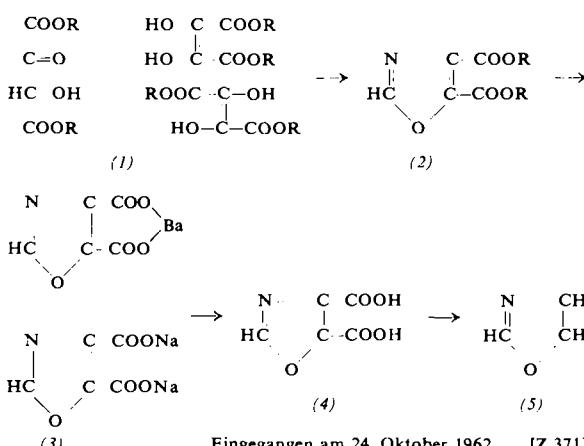
Oxazol-Synthese

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^{14}C -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 1^{14}C -markierter Carboxylgruppe ausgearbeitet.

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

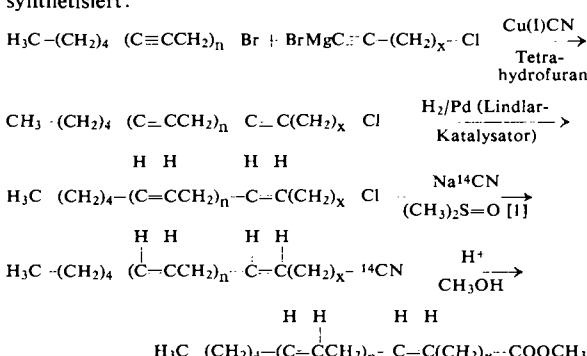


Tabelle I.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_n\text{Br}$

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

$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$

$x = 7 \text{ Kp}_{13} = 94 \text{--} 95^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4549$
 $x = 4 \text{ Kp}_{760} = 144^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4480$
 $x = 3 \text{ Kp}_{760} = 116^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4448$

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_x-\text{Cl}$

$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation [2]}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 80 \text{--} 130^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3 \text{ Fp} = 18\text{--}20^\circ\text{C}$
 $n_D^{20} = 1,4804$
 $n_D^{20} = 1,4985$
farblose Nadeln

H H H H

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{CCH}_2)_n-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_x-\text{Cl}$

$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 70 \text{--} 100^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3 \text{ oder präp. Gaschromatographie}$
 $n_D^{20} = 1,4702$
 $n_D^{20} = 1,4778$
 $n_D^{20} = 1,4870$

H H H H

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{CCH}_2)_n-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_x-\text{COOCH}_3$

$n = 1; x = 7 \text{ Kurzwegdestillation}$
 $n = 2; x = 4 \text{ Badtemp. } 100 \text{--} 130^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$
 $n = 3; x = 3 \text{ oder präp. Gaschromatographie}$
 $n_D^{20} = 1,4620$ (1)
 $n_D^{20} = 1,4672$ (2)
 $n_D^{20} = 1,4797$ (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 bindungsisoneren 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 bindungsisoneren 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-