

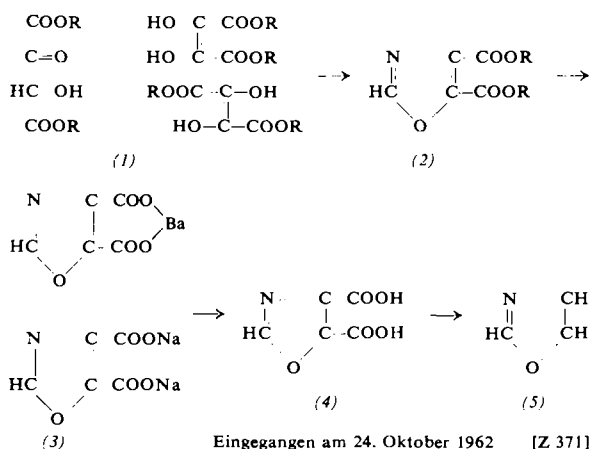
Oxazol-Synthese

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.

Hydroxyketobornsteinsäureester, sowie deren isomere Endiole [2] (1), liefern beim Erhitzen mit Formamid auf 100 bis 120 °C Oxazolidicarbonsäure-(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. Dinatriumsalz der Oxazolidicarbonsäure-(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 Oxazolidicarbonsäure-(4.5) (4) direkt Oxazol (5) in 50–70 % Ausbeute.



[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 ^{14}C -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:

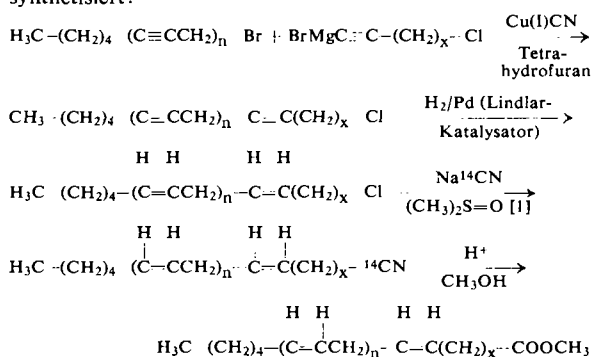
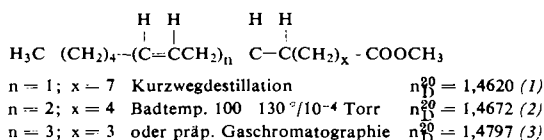
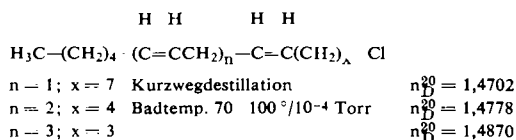
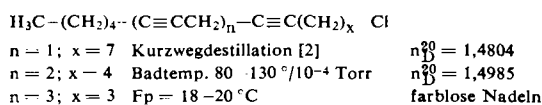
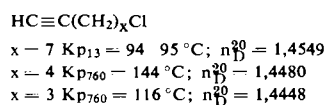
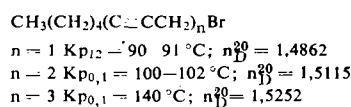


Tabelle 1.



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-Kolonnen die jeweils möglichen cis-trans-Paare der n-Un-