

Tabelle 4. Isomeren-Verhältnis der tertiären C-Säuren in Abhängigkeit vom Katalysator. Olefin: 1-Hexen; CO-Druck: 100 at; Temperatur: -15 °C.

Katalysator	2-Methyl-pentan-2-carbonsäure [%]	3-Methyl-pentan-3-carbonsäure [%]
BF ₃ ·CH ₃ OH	65,6	34,4
BF ₃ ·C ₂ H ₅ OH	65,8	34,2
BF ₃ ·H ₂ O	63,8	36,2
BF ₃ ·2 H ₂ O	63,3	36,7
H ₂ SO ₄ (84,6 %)	55,0	45,0
H ₂ SO ₄ (90,4 %)	57,7	42,3
H ₂ SO ₄ (93,7 %)	58,8	41,2
H ₂ SO ₄ (96,0 %)	59,8	40,2
H ₂ SO ₄ (101,1 %)	76,4	23,6

tionen erreicht man selten 50%. Daß auch bei den tertiären Säuren die Bildung der Isomeren mit mehr mittelständiger COOH-Gruppe mit steigender Kettenlänge des eingesetzten Olefins bevorzugt ist, zeigt Tabelle 5 für die aus 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen gebildeten Säuren.

Die quantitative Analyse tertiärer Säuren ab C₁₀ ist sehr schwierig, weil sich die 2-Methyl-alkan-2-carbonsäuren und

Tabelle 5. Isomeren-Verteilung der tertiären Carbonsäuren aus den n-3-Olefinen Hexen bis Decen, in Abhängigkeit vom Katalysator. CO-Druck: 100 at; Temperatur: -15 °C.

Olefin	Carbonsäure	Isomere [%] Katalysator	
		BF ₃ -haltig	H ₂ SO ₄ (96 %)
1-Hexen	2-Methyl-pentan-2-	65,6	59,8
	3-Methyl-pentan-3-	34,4	40,2
1-Hepten	2-Methyl-hexan-2-	45,4	40,7
	3-Methyl-hexan-3-	54,6	59,3
1-Octen	2-Methyl-heptan-2-	39,0	28,8
	3-Methyl-heptan-3-	42,0	49,2
	4-Methyl-heptan-4-	18,8	22,0
1-Nonen	2-Methyl-octan-2-	65,3	54,8
	3-Methyl-octan-3-	34,7	45,2
	4-Methyl-octan-4-		
1-Decen	2-Methyl-nonan-2-	53,6	50,5
	3-Methyl-nonan-3-		
	4-Methyl-nonan-4-	31,0	32,5
	5-Methyl-nonan-5-	15,4	17,0

[12] G. Schomburg, J. Chromatogr., im Druck.

die 3-Methyl-alkan-3-carbonsäuren mit mäßig polaren Säulen gar nicht und mit stark polaren Säulen nur unvollständig trennen lassen. Über Einzelheiten der gaschromatographischen Trennung sekundärer und tertiärer Säuren wird an anderer Stelle berichtet [12].

Trägt man die Logarithmen der Retentionsvolumina der Methylester gegen ihre C-Zahl auf, so ergeben sich Geraden für homologe Säuren mit gleicher Verzweigung, also z. B. für die Alkan-2-carbonsäuren, die Alkan-3-carbonsäuren, die 2-Methyl-alkan-2-carbonsäuren und die 3-Methyl-alkan-3-carbonsäuren. Auf diese Weise ist es möglich, auch diejenigen Säuren zu identifizieren, für die keine Vergleichssubstanzen vorliegen.

VI. Experimentelles

Die Versuche wurden in einem Magnetrührautoklaven (V4A-Stahl, 1 l Inhalt) ausgeführt, der jeweils mit 250 ml Katalysator beschickt war. Bei einem CO-Druck von 100 at und einer Temperatur von -5 °C oder +15 °C wurden 0,5 bis 1 Mol Olefin, verdünnt mit 150 ml n-Hexan, langsam eingespritzt. Die gesamte Reaktionszeit betrug 2 bis 5 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt, die freien Carbonsäuren in ihre Kaliumsalze übergeführt und so isoliert. Bei den Versuchen mit Alkoxofluoroborsäure als Katalysator wurde die organische Phase durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von sauren Anteilen befreit.

Die freien Carbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert oder in Abwandlung des von Metcalfe et al. [13] vorgeschlagenen Verfahrens durch Lösen der Säuren in überschüssigem BF₃·CH₃OH. Dieses Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und extrahiert die mit CaCl₂ gesättigte Lösung mit Pentan. Die Pentanphase wird nach dem Trocknen gaschromatographisch analysiert.

Dr. G. Schomburg danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der zahlreichen gaschromatographischen Analysen sowie vor allem für sein Interesse bei der Diskussion der Ergebnisse. Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. H. Koch, der mir seine wertvolle Hilfe und Erfahrung in jeder Weise zuteil werden ließ.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [A 333]

[13] L. D. Metcalfe u. A. A. Schmitz, Analytic. Chem. 33, 363 (1961).

ZUSCHRIFTEN

Synthese von 3-substituierten 2-Azaindolizin-Abkömmlingen

Von Prof. Dr. K. Winterfeld und Dr. H. Franzke

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

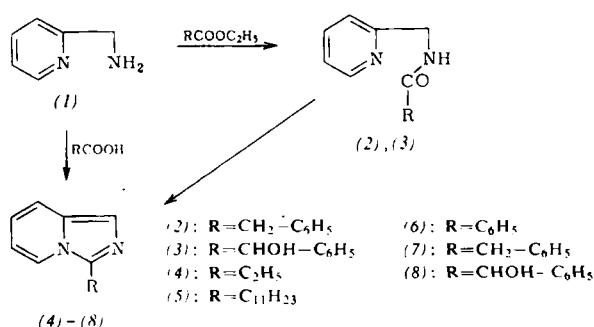
In 3-Stellung substituierte 2-Azaindolizine wurden aus geeigneten Carbonsäuren durch direkte Kondensation mit 2-Picolylamin (1) in Polyphosphorsäure erhalten:

1. aus Propionsäure das 3-Äthyl-2-azaindolizin (4); farblose Nadeln, Fp ≈ 61 °C (aus Cyclohexan); Ausbeute 58 %.

2. aus Laurinsäure das 3-Lauryl-2-azaindolizin (5); farblose Blättchen, Fp ≈ 69 °C (aus Äthanol/Cyclohexan); Ausbeute 72 %.

3. aus Benzoesäure das 3-Phenyl-2-azaindolizin (6); farblose Nadeln, Fp ≈ 110 °C (aus Cyclohexan); Ausbeute 86 %.

Carbonsäuren, die unter den Kondensationsbedingungen unter Selbstkondensation reagieren (z. B. Phenyllessigsäure), wurden durch Umsetzung der Äthylester mit 2-Picolylamin zuerst in die N-(2-Picolyl)-carbonsäureamide übergeführt,



aus denen durch anschließende Kondensation in Polyphosphorsäure die 2-Azaindolinze erhalten wurden:

4. mit Phenylessigsäure-äthylester das N-(2-Picolyl)-phenylessigsäureamid (2); farblose Nadeln, Fp = 109 °C (aus Äthanol); Ausbeute 79 %; daraus 3-Benzyl-2-azaindolin (7); farblose Nadeln, Fp = 80 °C (aus Cyclohexan), Ausbeute 66 %.

5. mit DL-Mandelsäure-äthylester das N-(2-Picolyl)-mandelsäureamid (3); farblose Nadeln, Fp = 106 °C (aus Methanol); Ausbeute 82 %; daraus 3-(α -Hydroxy)-benzyl-2-azaindolin (8); farblose Blättchen, Fp = 68 °C (aus Cyclohexan); Ausbeute 37 %.

Die Lösungen von (4) bis (8) zeigen blaue Fluoreszenz.

Eingegangen am 30. September 1963 [Z 591]

Umsetzungen aktivierter Methylgruppen an Heterocyclen

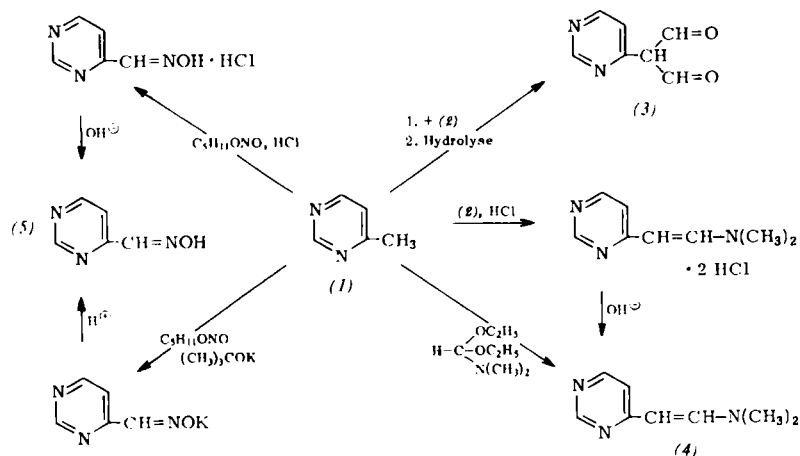
Von Prof. Dr. H. Brederick und Dr. G. Simchen

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Bisher ließen sich aktivierte Methylgruppen an Heterocyclen, quartäre Basen ausgenommen, nicht formylieren (siehe z. B. [1]).

Arnold berichtete kürzlich über die Umsetzung von γ -Picolin mit Dimethylformamid/Säurehalogenid-Komplexen zum 4-Pyridyl-malondialdehyd [2]. Wir erhielten durch Umsetzung von 4-Methylpyrimidin (1) mit 2 Mol Dimethylformamid/Phosgen-Komplex (2) und anschließende Hydrolyse 4-Pyrimidyl-malondialdehyd (3).

Im Gegensatz zur Umsetzung des γ -Picolins [2] gelang es jedoch bei der Reaktion von (1) mit (2), in Gegenwart molarer Mengen HCl auch das Monoformylierungsprodukt 4-(β -Dimethylaminovinyl)-pyrimidin (4) in 80-proz. Ausbeute zu erhalten. (4) entsteht auch in 70-proz. Ausbeute aus (1) und Dimethylformamid-diäthylacetal.



Als weiteres elektrophiles Agens setzten wir Isoamylnitrit mit (1) sowohl in Gegenwart molarer Mengen Kalium-tert.-butylat als auch molarer Mengen HCl in Äthanol um und erhielten das Oxim des Pyrimidin-4-aldehyds (5) in 40- bzw. 80-proz. Ausbeute. Damit ist erstmals die direkte Überführung der Methylgruppe eines heterocyclischen Grundkörpers in das Aldoxim gelungen.

Über den freien Pyrimidin-4-aldehyd sowie weitere heterocyclische Aldehyde werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Eingegangen am 4. Oktober 1963 [Z 594]

[1] W. Pfeiderer u. H. Mosthaf, Chem. Ber. 90, 728 (1957).

[2] Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 863 (1963).

Über stickstoffhaltige Fettsäure-zuckerester [1]

Von Dr. R. M. Ismail und Dr. H. Simonis [*]

Forschungslaboratorien der Firma H. J. Zimmer, Frankfurt/Main

Wir stellten stickstoffhaltige Fettsäure-zuckerester in fast quantitativen Ausbeuten durch Umesterung der Methylester mit Saccharose her. Das erhaltene Gemisch aus Mono- und Diester besteht zum größten Teil aus Monoester (siehe Analysen). Die Einführung von hydrophilen Gruppen in den

Tabelle I. Eigenschaften der substituierten Stearinsäurezuckerester (SZE).

Verbindung	Fp [°C]	Oberflächen- spannung [a] [dyn/cm]	Netzvermögen [b] [sec]	N-Gehalt [%]	
				Gef.	Ber. [c]
12-Amino-SZE	Paste	32	41	2,54	2,26
12-Ketoximino-SZE	63–65	33	35	2,20	2,20
9-Hydroxy-10-dimethylamino-SZE + 10-Hydroxy-9-dimethylamino-SZE	Paste	34	26	2,26	2,13
9-Acetamido-SZE + 10-Acetamido-SZE	60–62	33	32	2,36	2,18

[a] Gemessen bei 20 °C in 0,15-proz. Lösung (Stalagmometer nach Traube).

[b] Gemessen nach DIN 53901 in destilliertem Wasser bei 20 °C [im Vergleich mit Marseiller Seife (25 sec)]. [c] Bezogen auf 100 % Monoester.

Fettsäure-Rest erhöht die Löslichkeit dieser Detergentien in Wasser. Diese Zuckerester zeichnen sich durch 100-proz. bakterielle Abbaubarkeit und hohe Oberflächenaktivität aus. Wir stellten u. a. Aminostearinsäure-methylester und Oximinostearinsäure-methylester dar. Sie wurden durch Isomerisation von Ricinolsäure-methylester [2] zu Ketostearinsäure-methylester und anschließende Oximierung [3] bzw. Reduktion [4] gebildet. Durch Aufspaltung des Oxiran-Ringes [5] von Epoxy-stearinsäure mit Dimethylamin wurde Hydroxydimethylamino-stearinsäure erhalten. Anlagerung von Aceto-

nitril an die Doppelbindung der Ölsäure [6] führte zu Acetamido-stearinsäure. Die Eigenschaften der hergestellten Zuckerester zeigt Tabelle 1.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [Z 595]

[*] Unter Mitarbeit von B. Gellenbeck u. W. Bärnthaler.

[1] 2. Mitteilung über abbaubare Detergentien. 1. Mitteilung: H. Simonis u. R. M. Ismail, Angew. Chem. 75, 791 (1963).

[2] Franz. Pat. 1043797 (12. Okt. 1953), Société Organico.

[3] J. Ross, A. J. Gebhart u. J. F. Gerech, J. Amer. chem. Soc. 71, 282 (1943).

[4] Th. Wieland u. R. M. Ismail, Chem. Ber. 95, 500 (1962).

[5] D. Swern u. T. W. Findley, J. Amer. chem. Soc. 74, 6139 (1952).

[6] E. T. Row u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 75, 5479 (1953).