

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-( $\alpha$ -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

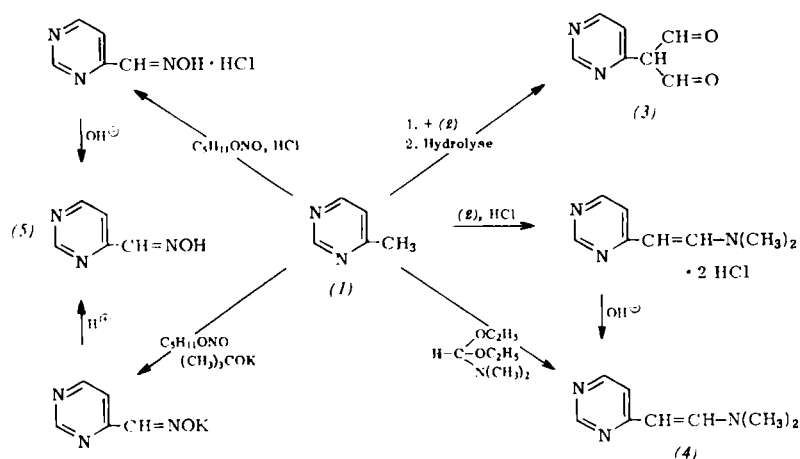
Von Prof. Dr. H. Brederick und Dr. G. Simchen

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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -Picolins [2] gelang es jedoch bei der Reaktion von (1) mit (2), in Gegenwart molarer Mengen HCl auch das Monoformylierungsprodukt 4-( $\beta$ -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).