

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

4. mit Phenylsäure-äthylester das N-(2-Picoly)-phenylsäureamid (2); farblose Nadeln,  $F_p = 109^\circ\text{C}$  (aus Äthanol); Ausbeute 79%; daraus 3-Benzyl-2-azaindolizin (7); farblose Nadeln,  $F_p = 80^\circ\text{C}$  (aus Cyclohexan), Ausbeute 66%.

5. mit DL-Mandelsäure-äthylester das N-(2-Picoly)-mandelsäureamid (3); farblose Nadeln,  $F_p = 106^\circ\text{C}$  (aus Methanol); Ausbeute 82%; daraus 3-( $\alpha$ -Hydroxy)-benzyl-2-azaindolizin (8); farblose Blättchen,  $F_p = 68^\circ\text{C}$  (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

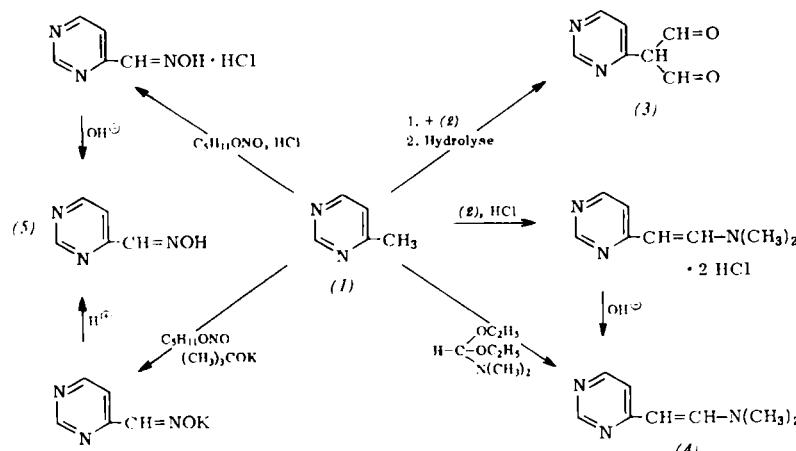
Von Prof. Dr. H. Bredereck und Dr. G. Simchen

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   | $F_p$ [°C] | Oberflächenspannung [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-di-methylamino-SZE<br>+ 10-Hydroxy-9-di-methylamino-SZE | Paste      | 34                               | 26                     | 2,26 2,13    |
| 9-Acetamido-SZE<br>+ 10-Acetamido-SZE                                | 60–62      | 33                               | 32                     | 2,36 2,18    |

[a] Gemessen bei  $20^\circ\text{C}$  in 0,15-proz. Lösung (Stalagmometer nach Traube).

[b] Gemessen nach DIN 53901 in destilliertem Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  [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 stellen u. a. Aminostearinsäure-methylester und Oximostearinsäure-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 Hydroxy-dimethylamino-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. Gerecht, 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).