

## Darstellung gesättigter und ungesättigter Oxocarbonsäuren aus Dicarbonsäureanhydriden und Alkylaluminium-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Dr. H. Reinheckel und Dr. K. Haage

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Magnesium-, cadmium- und zinkorganische Verbindungen reagieren mit Dicarbonsäureanhydriden nur dann in nennenswertem Ausmaß zu Oxosäuren, wenn mindestens einer der beiden Reaktionspartner einen aromatischen Rest enthält<sup>[2]</sup>. Mit Alkylaluminium-Verbindungen erhält man dagegen stets Oxosäuren.

Bernsteinsäureanhydrid und  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  (Molverhältnis 1:1) bilden in Methylenchlorid bei  $40^\circ C$  Aluminiumsalze der  $\gamma$ -Oxocapronsäure ( $\gamma$ -Oxohexansäure), aus denen durch Hydrolyse mit verdünnter  $H_2SO_4$  die freie Oxosäure gewonnen wird (60 % Ausbeute). Aus Glutarsäureanhydrid und  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  (Molverhältnis 1:1) entsteht mit 44 % Ausbeute  $\delta$ -Oxoönanthsäure ( $\delta$ -Oxoheptansäure).

Die Reaktion ist auf höhere Alkylaluminium-Verbindungen übertragbar, wobei man zweckmäßigerweise Alkylaluminium-dichloride verwendet. Das Molverhältnis Aluminium:Anhydrid muß wegen der auftretenden Komplexbildung möglichst 2:1 betragen. Dabei kann die überschüssige Alkylaluminium-Verbindung durch wasserfreies  $AlCl_3$  ersetzt werden. Man läßt eine Lösung von Anhydrid und  $AlCl_3$  in Methylenchlorid mit der Alkylaluminium-Verbindung, z. B. auch Trialkylaluminium, reagieren.

Aus Maleinsäureanhydrid (als Suspension in Methylenchlorid) werden die entsprechenden  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Oxosäuren gebildet, z. B. mit  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  (Molverhältnis 1:1) bei  $-10^\circ C$  4-Oxo-2-hexensäure mit 47 % Ausbeute.

Nebenprodukten aller Umsetzungen mit cyclischen Anhydriden sind Lactone. Mit offenkettigen Anhydriden entstehen auf Grund des statistischen Angriffs auf die  $-CO-O-CO-$  Gruppierung außer Oxosäuren auch Diketone und Dicarbonsäuren.

Anhydrid + Alkylierungsmittel	Molverh.	Oxosäure	Ausb. [%]
Bernsteinsäure-anhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1	$\gamma$ -Oxohexansäure	60
$AlCl_3 + (C_2H_5)_3Al$	1:1:0,4	$\gamma$ -Oxohexansäure	69
$C_6H_{13}AlCl_2$	1:1,7	$\gamma$ -Oxodecansäure	49
$AlCl_3 + C_8H_{17}AlCl_2$	1:1:1	$\gamma$ -Oxododecansäure	56
$AlCl_3 + C_{12}H_{25}AlCl_2$	1:1:1,3	$\gamma$ -Oxohexadecansäure	38
Glutarsäureanhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1	$\delta$ -Oxoheptansäure	44
Maleinsäureanhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1	4-Oxo-2-hexensäure	47
$AlCl_3 + C_8H_{17}AlCl_2$	1:1,5:1	4-Oxo-2-dodecensäure	17
Decansäureanhydrid - $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1,2	10-Oxododecansäure	42
Thiolsäureanhydrid + $AlCl_3 + (C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1:0,5	$\alpha$ -Propionylbenzoësäure	95

### ) Gesättigte Oxosäuren

Zu einer Lösung von 35,6 g Bernsteinsäureanhydrid (0,36 Mol) in 250 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $20^\circ C$  unter Rühren 89 g  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  (0,36 Mol) getropft. Das Gemisch wird nach  $\sim$ ständigem Sieden mit eisgekühlter 15-proz.  $H_2SO_4$  hydrolysiert. Durch fraktionierende Destillation der organischen Phase erhält man 28 g reine  $\gamma$ -Oxocapronsäure (60 %),  $\text{Fp} = 98-100^\circ C/0,1$  Torr,  $Fp = 34-36^\circ C$ .

### b) Ungeättigte Oxosäuren

Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid werden bei  $-10^\circ C$  durchgeführt (Suspension in  $CH_2Cl_2$ ); auch die Hydrolyse erfolgt bei  $-10$  bis  $-15^\circ C$ . Man erhält aus 32,7 g Maleinsäureanhydrid (0,33 Mol) und 83 g  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  (0,33 Mol) nach Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzin 20 g  $\beta$ -Propionylacrylsäure (47 %),  $Fp = 110^\circ C$ .

Eingegangen am 9. Februar 1966 [Z 158]

[1] 7. Mitteilung über Reaktionen mit Aluminiumalkylen. - 6. Mitteilung: H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber., im Druck.

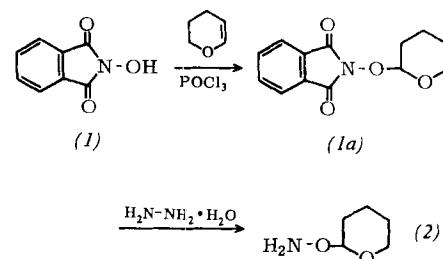
[2] Zusammenfassung bei M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard-Reactions of Non-metallic Substances. Prentice Hall, Inc., New York 1954.

## Synthese von 1-Hydroxy-2-thiouracil

Von Dr. R. N. Warrener und E. N. Cain

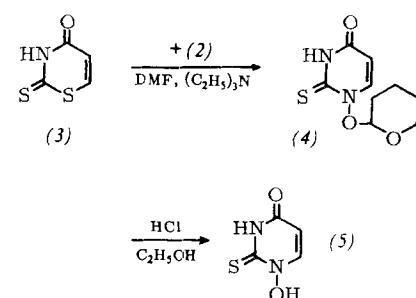
Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, A.C.T. (Australien)

Zur Synthese von 1-Hydroxy-2-thiouracil stellten wir zunächst O-(2-Tetrahydropyranyl)-hydroxylamin (2) her. Dazu diente die Reaktion:



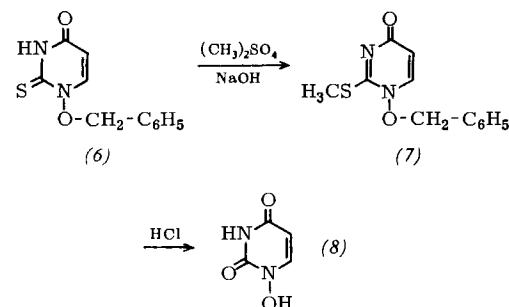
Die dreistündige Reaktion von (1)<sup>[\*]</sup> mit 1,5 Äquivalenten 2,3-Dihydro-4H-pyran plus einigen Tropfen  $POCl_3$  in Tetrahydrofuran bei  $25^\circ C$  lieferte (1a) ( $Fp = 123^\circ C$ ), welches beim Erhitzen für weitere 3 Std. in Benzol mit der äquivalenten Menge Hydrazin-hydrat (2) in 50-proz. Ausbeute bildet. Man erhält (2) als farblose Flüssigkeit,  $Kp = 83^\circ C/23$  Torr,  $Fp$  des Benzoyl-Derivates:  $150^\circ C$ .

Bei der Umsetzung (12 Std. bei Raumtemp.) von (2) mit dem 1,3-Thiazin-Derivat (3)<sup>[1]</sup> in Dimethylformamid, das ein Äquivalent Triäthylamin enthält, bildet sich 1-(2-Tetrahydropyranoyloxy)-2-thiouracil (4),  $Fp = 208^\circ C$ , mit 21 % Ausbeute. Erhitzen des Produktes mit 10-proz. äthanolischer  $HCl$  ergibt mit 82 % Ausbeute 1-Hydroxy-2-thiouracil (5) ( $Fp = 203$  und  $275$  bis  $277^\circ C$ , UV-Spektrum bei  $pH = 1: \lambda_{max} = 217, 264, 297 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,12, 4,08, 3,98$ ; bei  $pH = 13: \lambda_{max} = 244, 274, 320 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,41, 4,15, 3,87$ ).



Mit  $\text{FeCl}_3$  in Äthanol gibt (5) eine tief violette Färbung, und wie 1-Hydroxyuracil<sup>[2]</sup> entwickelt es aus gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung  $\text{CO}_2$ . Verwendet man O-Benzylhydroxylamin statt (2) zur Umsetzung mit (3) und arbeitet im siedenden Äthanol, so entsteht mit 28 % Ausbeute 1-Benzyl-2-thiouracil (6) ( $\text{Fp} = 226^\circ\text{C}$ ), dessen Benzylgruppe mit  $\text{HBr}$  in Essigsäure schwieriger zu entfernen ist, so daß man (5) nur mit schlechter Ausbeute erhält.

Behandlung von (6) mit Dimethylsulfat in Alkali führt zum 1-Benzyl-2-thiouracil (7) (97 %,  $\text{Fp} = 149^\circ\text{C}$ ), aus dem beim Kochen mit konz.  $\text{HCl}$  1-Hydroxyuracil (8) entsteht (50 %,  $\text{Fp} = 280-281^\circ\text{C}$ ).



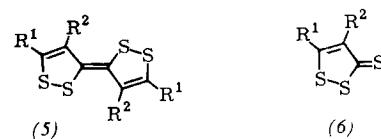
Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 148]

[\*] G. H. L. Nefkens u. G. I. Tesser, J. Amer. chem. Soc. 83, 1263 (1961).

[1] R. N. Warrener u. E. N. Cain, Chem. and Ind. 1964, 1989.

[2] W. Klötzer, Mh. Chem. 95, 1729 (1964).

Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht (2)  $\rightleftharpoons$  (3) nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an  $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$  ab.



Im Gegensatz zu den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) ergeben die 1,2-Dithiolium-Salze (in Acetonitril) bei der Einwirkung von Äthyl-diisopropylamin nicht die Dimeren (5), sondern 3-Thioxo-1,2-dithiole (6) (Ausb. ca. 50 %). Im Hinblick auf die glatte Spaltung der Disulfidbindung durch „Carbene“<sup>[4]</sup> ist ein Angriff von (3) auf die Disulfid-Brücke in (2) oder (3) nicht ausgeschlossen. Durch Zusatz von elementarem Schwefel lassen sich die Ausbeuten an (6) beträchtlich (bis zu 97 %) steigern.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 163]

[1] H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

[2] R. Zahradník u. J. Koutecký, Coll. czechoslov. chem. Commun. 28, 1117 (1963); G. Bergson, Arkiv Kemi 19, 181 (1962).

[3] H. Prinzbach u. E. Futterer, Adv. heterocyclic Chem. 7 (1966), im Druck.

[4] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929); J. H. Hartenstein, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1961; U. Schmidt u. Ch. Osterroth, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

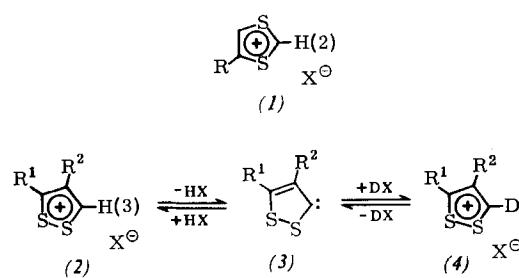
[5] E. Klingsberg, J. org. Chemistry 28, 529 (1963).

## Protonenaktivität im 1,2-Dithiolium-System

Von Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. E. Futterer und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

In den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) besitzt das H-Atom 2 wie in analogen 1,3-Dihetero-Kationen eine beträchtliche Acidität<sup>[1]</sup>. Im Einklang mit den Ergebnissen quantenmechanischer Studien<sup>[2]</sup> und einer durch niedrige  $\tau$ -Werte angezeigten schwachen elektronischen Abschirmung<sup>[3]</sup> unterliegen im 1,2-Dithiolium-System (2) ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ ) die H-Atome 3 und 5 (die Träger-C-Atome sind *einem* S-Atom benachbart) noch in 10-proz. (v/v)  $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$  ( $74 \pm 2^\circ\text{C}$ ; 0,5 Mol/l) einem gut meßbaren H/D-Austausch. NMR-spektrometrisch haben wir die in der Tabelle aufgeführten effektiven Halbwertszeiten gemessen.



- (a):  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$        $\text{R}^2 = \text{H}$        $\text{X} = \text{ClO}_4$   
(b):  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$        $\text{R}^2 = \text{H}$        $\text{X} = \text{Br}$   
(c):  $\text{R}^1 = \text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$        $\text{R}^2 = \text{H}$        $\text{X} = \text{Cl}$   
(d):  $\text{R}^1 = \text{H}$        $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$        $\text{X} = \text{Cl}$

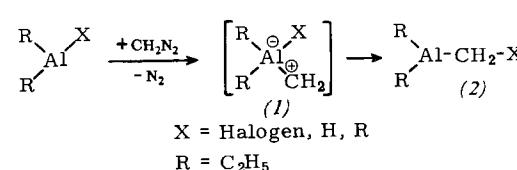
	$t_{1/2}$ [min]	$\tau_{\text{H}(3)}$ ( $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$ )
(2a)	$522 \pm 60$	-0,57
(2b)	$120 \pm 10$	-0,30
(2c)	$200 \pm 20$	0,01
(2d)	$11,6 \pm 1$	-0,50

## Darstellung und Umlagerung von Allyl-alanen

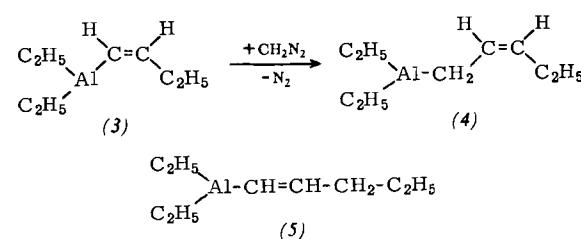
Von Dr. H. Hoberg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Diazomethan reagiert in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Organoalananen über Al-Ylide (1) zu Produkten (2), in denen einer der Reste am Al-Atom um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängert ist<sup>[1]</sup>.



Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe schiebt sich bevorzugt zwischen Al und dem elektronegativsten Liganden ein. Entsprechend reagieren Dialkyl-alkenyl-alane (3) (hergestellt aus Triäthylalan und Acetylen<sup>[2]</sup>) mit äquimolaren Mengen Diazomethan in Toluol/Anisol (4:1 v/v) bei  $-78^\circ\text{C}$  überwiegend an der Al-C(alkenyl)-Bindung, denn bei der Alkoholyse des Produktes entsteht Penten neben Äthan.



Das Reaktionsprodukt hat jedoch nicht die Konstitution (4), denn bei der Alkoholyse entsteht nicht *cis*-2-Penten, sondern 1-Penten. Dies würde für die Formel (5) sprechen, aber die Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  liefert ein Monodeuterio-1-