

Darstellung gesättigter und ungesättigter Oxocarbonsäuren aus Dicarbonsäureanhydriden und Alkylaluminium-Verbindungen^[1]

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^[2]. Mit Alkylaluminium-Verbindungen erhält man dagegen stets Oxosäuren.

Bernsteinsäureanhydrid und $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ (Molverhältnis 1:1) bilden in Methylenchlorid bei 40 °C Aluminiumsalze der γ -Oxocaprönsäure (γ -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 δ -Oxoönanthsäure (δ -Oxoheptansäure).

Die Reaktion ist auf höhere Alkylaluminium-Verbindungen übertragbar, wobei man zweckmäßigerweise Alkylaluminiumdichloride 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 α,β -ungesättigten γ -Oxosäuren gebildet, z. B. mit $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ (Molverhältnis 1:1) bei -10 °C 4-Oxo-2-hexensäure mit 47 % Ausbeute.

Nebenprodukte 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. [%]
Bernsteinsäureanhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1	γ -Oxohexansäure	60
$AlCl_3$ + $(C_2H_5)_3Al$	1:1:0,4	γ -Oxohexansäure	69
$C_6H_{13}AlCl_2$	1:1,7	γ -Oxododecansäure	49
$AlCl_3$ + $C_8H_{17}AlCl_2$	1:1:1	γ -Oxododecansäure	56
$AlCl_3$ + $C_{12}H_{25}AlCl_2$	1:1:1,3	γ -Oxohexadecansäure	38
Glutarsäureanhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1	δ -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
Decandisäureanhydrid + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1,2	10-Oxododecansäure	42
Phthalsäureanhydrid + $AlCl_3$ + $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1:1:0,5	o-Propionylbenzoesäure	95

a) Gesättigte Oxosäuren

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

b) Ungesättigte Oxosäuren

Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid werden bei -10 °C durchgeführt (Suspension in CH_2Cl_2); auch die Hydrolyse erfolgt bei -10 bis -15 °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 β -Propionylacrylsäure (47 %), $Fp = 110^\circ C$.

Eingegangen am 9. Februar 1966 [Z 158]

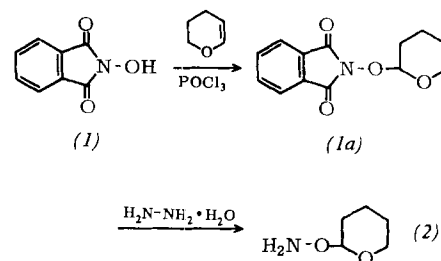
[1] 7. Mitteilung über Reaktionen mit Aluminiumalkylen. — 6. Mitteilung: H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber., im Druck.
[2] Zusammenfassung bei M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard-Reactions of Non-metallic Substances. Prentice Hall, Inc., New York 1954.

Synthese von 1-Hydroxy-2-thiouracil

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

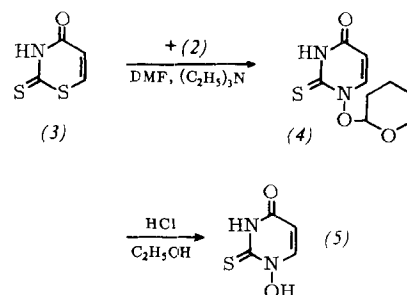
Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, A.C.T. (Australien)

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



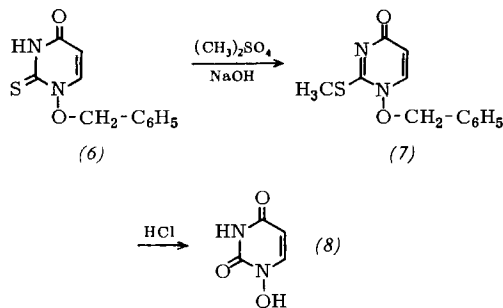
Die dreistündige Reaktion von (1)^[*] mit 1,5 Äquivalenten 2,3-Dihydro-4H-pyran plus einigen Tropfen $POCl_3$ in Tetrahydrofuran bei 25 °C lieferte (1a) ($Fp = 123^\circ C$), welches beim Erhitzen für weitere 3 Std. in Benzol mit der äquivalenten Menge Hydrazin-hydrat (2) in 50-proz. Ausbeute bildet. 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)^[1] in Dimethylformamid, das ein Äquivalent Triäthylamin enthält, bildet sich 1-(2-Tetrahydropyran-yl)-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 $pH = 1: \lambda_{max} = 217, 264, 297 m\mu$, $\log \epsilon = 4,12, 4,08, 3,98$; bei $pH = 13: \lambda_{max} = 244, 274, 320 m\mu$, $\log \epsilon = 4,41, 4,15, 3,87$).



Mit FeCl_3 in Äthanol gibt (5) eine tief violette Färbung, und wie 1-Hydroxyuracil^[2] entwickelt es aus gesättigter NaHCO_3 -Lösung 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 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. HCl 1-Hydroxyuracil (8) entsteht (50 %, $\text{Fp} = 280\text{--}281^\circ\text{C}$).



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.

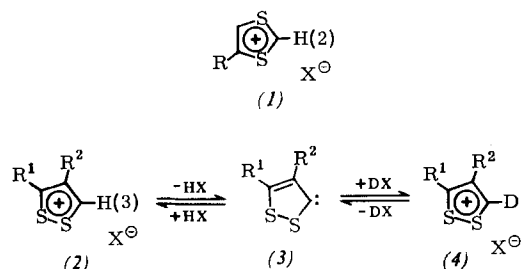
[2] W. Klötzer, Mh. Chem. 95, 1729 (1964).

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.

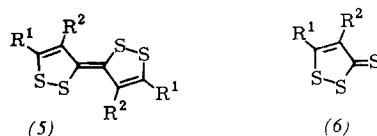
In den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) besitzt das H-Atom 2 wie in analogen 1,3-Dihetero-Kationen eine beträchtliche Acidität^[1]. Im Einklang mit den Ergebnissen quantenmechanischer Studien^[2] und einer durch niedrige τ -Werte angezeigten schwachen elektronischen Abschirmung^[3] unterliegen im 1,2-Dithiolium-System (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): $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{Cl}$
 (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 ± 60	-0,57
(2b)	120 ± 10	-0,30
(2c)	200 ± 20	0,01
(2d)	$11,6 \pm 1$	-0,50

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“^[4] 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^[5].

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. Zahradnik 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. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

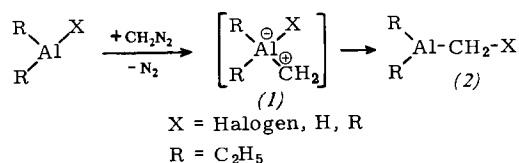
[5] E. Klingsberg, J. org. Chemistry 28, 529 (1963).

Darstellung und Umlagerung von Allyl-alanen

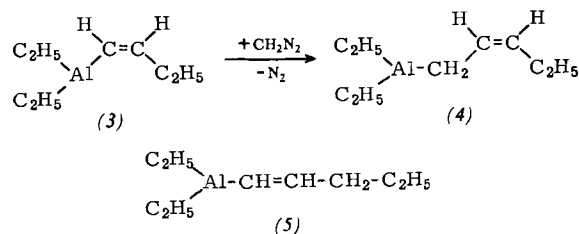
Von Dr. H. Hoberg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Diazomethan reagiert in Toluol bei -78°C mit Organoalanen über Al-Ylide (1) zu Produkten (2), in denen einer der Reste am Al-Atom um eine CH_2 -Gruppe verlängert ist^[1].



Die CH_2 -Gruppe schiebt sich bevorzugt zwischen Al und dem elektronegativsten Liganden ein. Entsprechend reagieren Dialkyl-alkenyl-alane (3) (hergestellt aus Triäthylalan und Acetylen^[2]) mit äquimolaren Mengen Diazomethan in Toluol/Anisol (4:1 v/v) bei -78°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 D_2O liefert ein Monodeuterio-1-