

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 $40^\circ C$ Aluminiumsalze der γ -Oxocapronsäure (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 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 α, β -ungesättigten γ -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	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 -Oxodecansäure	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
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	α -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 stündigem Sieden mit eisgekühlter 15-proz. H_2SO_4 hydrolysiert. Durch fraktionierende Destillation der organischen Phase erhält man 28 g reine γ -Oxocapronsäure (60 %), $\text{Fp} = 98-100^\circ C/0,1$ Torr, $Fp = 34-36^\circ C$.

b) Ungesättigte 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 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.

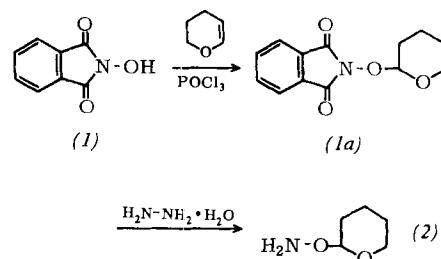
[2] Zusammenfassung bei M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard-Reactions of Non-metallic Substances. Prentice Hall, Inc., New York 1954.

Synthese von 1-Hydroxy-2-thiouracil

Von Dr. R. N. 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)^[*] 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)^[1] 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 $pH = 13: \lambda_{max} = 244, 274, 320 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,41, 4,15, 3,87$).

