

wird Orotsäure durch Zufließenlassen der Lösung zu einer Mischung von 74 ml konz. Salzsäure und 200 ml Wasser ausgefällt. Ausbeute: 6,5 g. Orotsäure kristallisiert mit einem mol Wasser und ist praktisch rein. Sie ist mit dem Produkt aus Oxalessigester und Harnstoff^[6] oder Thioharnstoff^[7] identisch.

Eingegangen am 22. März 1968 [Z 744]

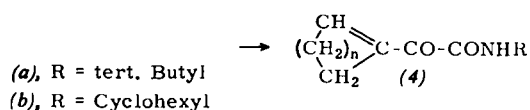
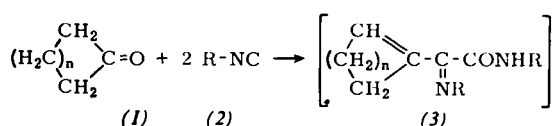
[*] Dr. P. Rambacher und Dr. N. Kaniß
Forschungslaboratorium des Werkes Pharmazell
der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G.
8201 Redenfelden

- [1] R. Behrend u. K. Struve, Liebigs Ann. Chem. 378, 153 (1911).
[2] T. B. Johnson u. E. F. Schroeder, J. Amer. chem. Soc. 53, 1989 (1931); C. Heidelberger u. R. B. Hurlbert, ibid. 72, 4704 (1950).
[3] A. B. Boese jr., Ind. Engng. Chem. 32, 16 (1940).
[4] T. B. Johnson u. L. W. Chernoff, J. Amer. chem. Soc. 36, 1742 (1914).
[5] R. A. West u. H. W. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 76, 3146 (1954).
[6] M. I. Scriabine, DBP. 1034640; Chem. Zbl. 1959, 14564.
[7] J. Miksch u. L. Bauer, DBP. 1039519; Chem. Zbl. 1960, 5647.

Synthese von substituierten 2,3-Diiminooxetanen aus Isonitrilen

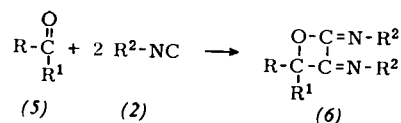
Von H.-J. Kabbe^[*]

Alicyclische Ketone (1), n = 2–5, 9, setzen sich in Gegenwart nahezu äquimolarer Mengen Borfluorid-Äther mit den Isonitrilen (2a) oder (2b) mit maximal 40 % Ausbeute zu den ungesättigten Ketocarbonsäureamiden (4) um, wenn man nach beendeter Reaktion die als Zwischenprodukte angenommenen Ketimine (3) sauer hydrolysiert^[1].



Führt man diese Reaktion jedoch in Gegenwart von nur katalytischen Mengen (2–3 Mol-%, bezogen auf das Keton) Borfluorid-Äther durch und arbeitet man die Ansätze nicht sauer, sondern neutral bis schwach basisch auf, so erhält man mit zum Teil sehr guten Ausbeuten die substituierten 2,3-Diiminooxetane (6).

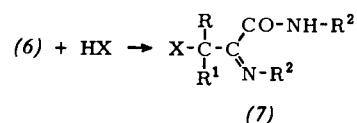
Als Carbonylkomponente (5) eignen sich nicht nur Ketone, sondern auch Aldehyde; beide können Halogen, Ester-, Äther-, Nitro- und Alkylthio-Gruppen tragen.



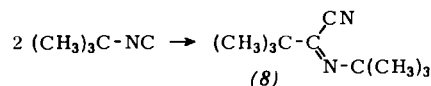
R	R ¹	R ²	(6) Ausb. (%)	(6), Fp (°C) [Kp (°C/Torr)]
CH ₃	H	tert.-Butyl	91	[78/12]
CH ₃	CH ₂ Cl	tert.-Butyl	92	48–50 [65/0,05]
C ₆ H ₅	H	tert.-Butyl	74	75–76
–(CH ₂) ₃ –		tert.-Butyl	93	55–57
CH ₃	CH ₃	Cyclohexyl	60	57–59 [120/0,05]
(CH ₃) ₂ CH	H	Isobutyl	75	[95/0,01]
CH ₃	H	Allyl	53,5	[80/0,06]

Charakteristisch für alle bisher untersuchten Oxetane (6) ist eine Doppelbande im IR-Spektrum zwischen 1720 und 1730 cm⁻¹.

Die Oxetane (6) lassen sich mit zahlreichen Verbindungen HX (Säuren, Aminen, Wasser) zu den Amidinen (7) öffnen.



Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß sich tert.-Butylisonitril durch katalytische Mengen Borfluorid in 70-proz. Ausbeute zum Nitril (8) dimerisieren läßt.



Synthese von (6), R = CH₃, R¹ = H, R² = tert.-Butyl:

88 g (2 mol) Acetaldehyd, 460 ml (4 mol) tert.-Butylisonitril und 400 ml Petroläther werden verrührt und unter Kühlung mit einem CO₂-Bad bei –15 °C innerhalb 15 min mit einer Lösung von 5 ml BF₃-Äther (0,04 mol) in 200 ml Äther versetzt. Im schmelzenden Eisbad steigt die Temperatur des Gemisches in 20 Std. von 0 auf 20 °C. Dann verrührt man den Ansatz mit 400 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert mit Äther und trocknet über Na₂SO₄. Durch Destillation werden 381 g (91 %) 2,3-Bis-tert.-butylimino-4-methyloxetan erhalten.

Eingegangen am 26. März 1968 [Z 756]

[*] Dr. H.-J. Kabbe
Farbenfabriken Bayer AG.,
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

- [1] E. Müller u. B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. 696, 72 (1966).