

ist. Beim Abpumpen des überschüssigen Amins erstarrt das Aminat nach kurzer Zeit zu weißen strahlförmigen, für die IR-Aufnahme gut geeigneten Kriställchen. Die jeweils günstigste Konzentration muß durch Versuche festgestellt werden.

Infrarot-Spektrum von Dimethylborisocyanat-Trimethylaminat: 789 m sch, 820 st, 955 st, 982 st, 1017 sst, 1045 m st, 1072 st, 1110 m, 1239 m, 1300 st, 1398 s-m, 1449 s sch, 1467 m, 1483 m, 2150 m sch, 2263 st, 2870 s sch, 2910 m, 2970 s sch.

ROMAN FISCHER¹⁾ und THEODOR WIELAND

Verbesserung der α -Oxosäure-Synthese von Bouveault-Locquin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 24. März 1960)

α -Oximinocarbonsäuren und ihre Ester, die nach Bouveault-Locquin mit Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Ameisensäure in α -Oxosäuren übergeführt werden, können besser mit Formaldehyd in Salzsäure desoximiert werden. Man erhält so die empfindliche Phenylbrenztraubensäure mit 30%, α -Oxovaleriansäureester mit 84% und den Cyclohexylbrenztraubensäureester mit 75% Ausbeute.

Alkyl acetessigsäureester oder Alkylmalonester geben mit Alkylnitrat in Schwefelsäure²⁾, besser in alkoholischer Na-äthylatlösung^{3,4)} in guten Ausbeuten α -Oximinocarbonsäureester (I), die sich nach L. BOUVEAULT und R. LOCQUIN⁵⁾ mit Nitrosylschwefelsäure unter Wasserabspaltung in α -Oxosäureester (II) umwandeln lassen.



a: R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, freie Säuren; b: R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; c: R = Cyclohexyl

Die Spaltungsreaktion verläuft zumeist nur sehr unbefriedigend. So kann z. B. aus α -Oximino- β -phenyl-propionsäure (Ia) keine Phenylbrenztraubensäure (IIa) erhalten werden⁶⁾. Die Erfahrungen anderer Autoren⁷⁾ sowie des eigenen Laboratoriums bestätigen diese Schwierigkeiten. Wir haben deshalb nach einer besseren Methode für den entscheidenden Schritt der Reaktionsfolge gesucht und ihn in einer

1) Teil der Dissertation an der Universität Frankfurt a. M. 1960; D 30.

2) K. E. HAMLIN JR. und W. H. HARTUNG, J. biol. Chemistry 145, 349 [1942]; R. H. BURRY und W. H. HARTUNG, ebenda 12, 460 [1947].

3) H. K. SEN, Biochem. Z. 143, 197 [1923].

4) J. C. SHIVERS und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 69, 1264 [1947].

5) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 179 [1902].

6) N. HALL, J. E. HYNES und A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] 1915, 107, 132.

7) F. ADICKES und G. ANDRESEN, Liebigs Ann. Chem. 555, 41 [1943].

schon von W. H. PERKIN JR.⁸⁾ für die Spaltung von Ketoximen angegebenen Methode gefunden, die anscheinend bisher auf die hier vorliegende Verbindungsklasse noch nicht angewandt wurde. Sie besteht darin, daß man die Oximinogruppe in salzsaurer Lösung auf einen überschüssigen Aldehyd, z. B. Benzaldehyd oder vorzugsweise Formaldehyd, überträgt.

Zur Prüfung auf Brauchbarkeit haben wir zuerst die Oximinoäure Ia dem Verfahren unterworfen und Phenylbrenztraubensäure (IIa), allerdings nur mit 30-proz. Ausbeute, isoliert. Viel bessere Ausbeuten lieferte jedoch das einfache Verfahren bei der Verseifung des α -Oximino-isovaleriansäure-äthylesters (Ib) zum Ester IIb der α -Oxo-isovaleriansäure (Dimethylbrenztraubensäure, 84%) und des α -Oximino-cyclohexylessigsäure-äthylesters (Ic) zum Ester IIc der Cyclohexylglyoxylsäure (75%). Die Verbindung ist als Semicarbazone charakterisiert worden. Die Ester können in bekannter Weise quantitativ verseift werden*).

Herrn Professor Dr. F. TURBA danken wir für die Überlassung eines Arbeitsplatzes am Physiol.-Chemischen Institut der Universität Würzburg an Herrn Roman Fischer.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Oxo- β -phenyl-propionsäure (IIa): Die Lösung von 1.8 g des *Oxims Ia*²⁾ in 10 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm 30–40-proz. Formalin-Lösung 5 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Bei Zugabe von 50 ccm Wasser scheidet sich ein Öl ab. Man schüttelt mehrmals mit insgesamt 200 ccm Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherextrakte im Scheidetrichter mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Nach dem Abdampfen des Äthers i. Vak. erstarrt der Rückstand (1.52 g) zu einer farblosen Kristallmasse. Umkristallisieren aus Chloroform ergibt 0.45 g (27% d. Th.) der Säure vom Schmp. 152° (Lit.⁹⁾: 150–154°.

α -Oxo-isovaleriansäure-äthylester (IIb): 32 g *α -Oximino-isovaleriansäure-äthylester*³⁾ (Ib) werden* in einer 250-ccm-Schliff-Fasche mit 100 ccm 40-proz. Formalin-Lösung + 20 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. bei 20° geschüttelt. Dabei geht die kristalline Substanz in ein gelbes Öl über, das durch Ausäthern und 2maliges Nachäthern, Waschen der Ätherlösung mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Destillation rein gewonnen wird. Ausb. 24 g (84% d.Th.) vom Sdp.₁₀ 58–60° in Übereinstimmung mit der Lit.³⁾.

Oximinoester Ic: 42.6 g Cyclohexylacetessigerester¹⁰⁾ versetzt man tropfenweise unter Eiskühlung zuerst mit 18 g Äthylnitrit und dann bei –15° mit einer abgekühlten Lösung von 4.6 g Na in 100 ccm absol. Alkohol. Nach Stehenlassen bei –10° über Nacht wird der Alkohol i. Vak. abgedampft, der Rückstand in 150 ccm Eiswasser aufgenommen und durch Ausäthern von öligem Bestandteilen befreit. Aus der wäßrigen Lösung des Na-Salzes wird Ic durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter gutem Kühlen in kristallisierter Form freigesetzt. Man erhält 39 g (98% d. Th.) eines schwach gelben Produkts, das, aus Petroläther umkristallisiert, 36 g vom Schmp. 105–106° ergibt.

C₁₀H₁₇NO₃ (199.2) Ber. C 60.28 H 8.60 N 7.03 Gef. C 60.37 H 8.18 N 7.07

* Anm. b. d. Korr.: Cyclohexylglyoxylsäure ist gleichzeitig auf anderem Weg auch von J. D. FISSEKIS, Ch. G. SKINNER und W. SHIVE (J. Amer. chem. Soc. 81, 2715 [1959]) synthetisiert worden.

⁸⁾ W. H. PERKIN JR., W. M. ROBERTS und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 101, 232 [1912].

⁹⁾ R. M. HERBST und D. SHEMIN, Org. Syntheses Coll. Vol. II, S. 519.

¹⁰⁾ J. T. ADAMS und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 [1943].

Cyclohexylglyoxylsäure-dithylester (IIc): Die Lösung von 20 g Ic in 60 ccm Äther wird mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salzsäure und 65 ccm 40-proz. Formalin-Lösung 16 Stdn. geschüttelt. Dann wird die Ätherschicht abgetrennt, die wäßr. Lösung mit demselben Vol. Wasser verdünnt und noch 2 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Produkt durch Destillation gereinigt. Ausb. 14 g (76% d. Th.) vom Sdp.₁₅ 117–120°. Das in üblicher Weise gewonnene *Semicarbazone* schmilzt bei 151–152°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (241.3) Ber. C 54.75 H 7.94 N 17.42 Gef. C 54.85 H 7.95 N 17.63

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER und FRIEDRICH REICH

Säureamid-Reaktionen, XX¹⁾

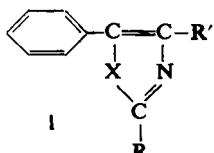
Über die UV-Spektren verschiedener Azole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 16. Dezember 1959)

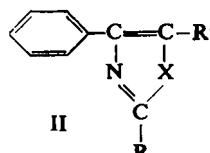
Die UV-Spektren verschiedener Azole werden im Zusammenhang mit ihrer Konstitution diskutiert.

Nachdem in einer früheren Arbeit¹⁾ von uns u. a. auch die UV-Spektren einzelner substituierter Azole (Oxazole, Imidazole und Thiazole) zum Konstitutionsbeweis herangezogen worden waren, haben wir jetzt UV-Spektren von 2.4.5-tri- bzw. 4.5-disubstituierten Azolen aufgenommen und interpretiert.

Die Absorptionsmaxima der UV-Spektren der fünfgliedrigen „aromatischen“ Heterocyclen liegen gegenüber dem ersten Absorptionsmaximum des Benzols (λ_{\max} 198 m μ , log ε ca. 3.9)²⁾ längerwellig (z. B. Imidazol λ_{\max} 210 m μ , log ε 3.69²⁾, Oxazol λ_{\max} 205 m μ , log ε 3.59³⁾), gegenüber dem zweiten Benzolmaximum (λ_{\max} 230–270 m μ , log ε ca. 2.36)²⁾ kürzerwellig (z. B. Imidazol λ_{\max} 250 m μ , log ε 1.78)²⁾.



$X = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$ $R = \text{H, Alkyl}$ $R' = \text{Alkyl}$



Da die längerwelligen Absorptionsmaxima der fünfgliedrigen Heterocyclen — mit Ausnahme der schwefelhaltigen — nur eine geringe Extinktion zeigen²⁾, kamen für

¹⁾ XIX. Mitteil.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und F. REICH, Chem. Ber. 93, 723 [1960].

²⁾ A. E. GILLAM und E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy in organic Chemistry, E. ARNOLD Publishers Ltd. London 1954, S. 116, 132.

³⁾ Eigene, unveröffentlichte Messungen.