

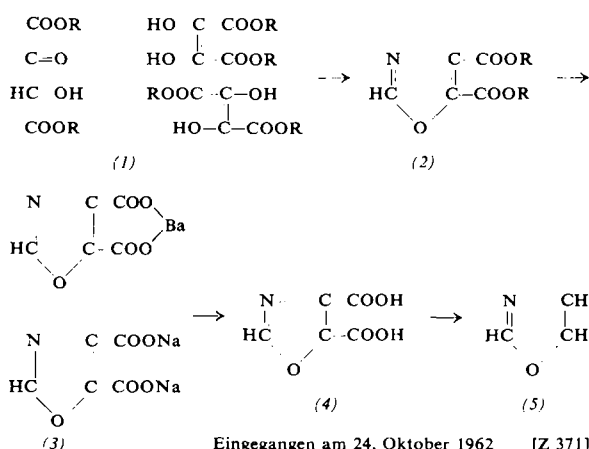
Oxazol-Synthese

Von Prof. Dr. H. Bredereck und Dipl.-Chem. R. Bangert

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T.H. Stuttgart

Oxazol wurde erstmals von *J. W. und R. H. Cornforth* [1] dargestellt. Wir berichten kurz über eine verhältnismäßig einfache Synthese.

Hydroxyketobornsteinsäureester, sowie deren isomere Endiole [2] (1), liefern beim Erhitzen mit Formamid auf 100 bis 120 °C Oxazoldicarbonsäure-(4,5)-dialkylester (2) (Ausb. 60–70%). Diese lassen sich mit wässriger Barytlauge bei 50–70 °C oder mit ätherisch-alkoholischer Natronlauge bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zum Barium- bzw. Dinatriumsalz der Oxazoldicarbonsäure-(4,5) (3) verseifen. Durch Erhitzen der wasserfreien Salze in Chinolin mit äquimolaren Mengen Chinolinsulfat in Gegenwart von CuO oder Cu-Pulver als Katalysator erhielten wir ohne Isolierung der verhältnismäßig instabilen Oxazoldicarbonsäure-(4,5) (4) direkt Oxazol (5) in 50–70% Ausbeute.



Eingegangen am 24. Oktober 1962 [Z 371]

[1] *J. W. Cornforth u. R. H. Cornforth*, J. chem. Soc. (London) 1947, 96.

[2] *E. F. Hartree*, J. Amer. chem. Soc. 75, 6245 (1953).

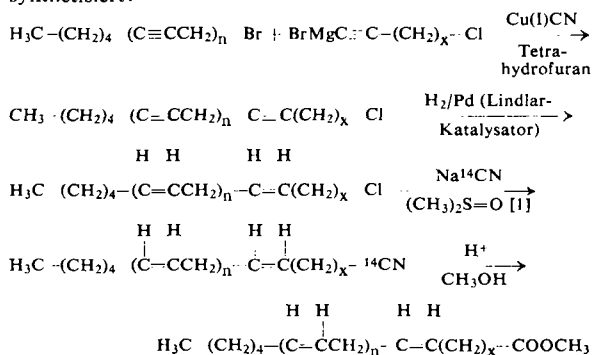
Synthese 1-¹⁴C-markierter Polyenfettsäuren

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. W. Stoffel und Dipl.-Chem. E. Bierwirth

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Bei Untersuchungen über den Mechanismus der Biosynthese hochungesättigter Fettsäuren haben wir eine allgemein anwendbare Methode für die Totalsynthese von Polyensäuren mit ¹⁴C-markierter Carboxylgruppe ausgearbeitet.

Nach dem folgenden Reaktionsschema wurden 1-¹⁴C-all cis-Oktadeca-9,12-diensäure (Linolensäure) (1), 1-¹⁴C-all cis-Oktadeca-6,9,12-triensäure (γ-Linolensäure) (2) sowie 1-¹⁴C-all cis-Eicosa-5,8,11,14-tetraensäure (Arachidonsäure) (3) synthetisiert:



Angew. Chem. | 74. Jahrg. 1962 | Nr. 22

Tabelle 1.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_n\text{Br}$	$n = 1$ $K_{p12} = 90$ °C; $n_D^{20} = 1,4862$
	$n = 2$ $K_{p0,1} = 100-102$ °C; $n_D^{20} = 1,5115$
	$n = 3$ $K_{p0,1} = 140$ °C; $n_D^{20} = 1,5252$
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$	$x = 7$ $K_{p13} = 94$ °C; $n_D^{20} = 1,4549$
	$x = 4$ $K_{p760} = 144$ °C; $n_D^{20} = 1,4480$
	$x = 3$ $K_{p760} = 116$ °C; $n_D^{20} = 1,4448$
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$	$n = 1$; $x = 7$ Kurzwegdestillation [2] $n_D^{20} = 1,4804$
	$n = 2$; $x = 4$ Badtemp. 80–130 °/10 ⁻⁴ Torr $n_D^{20} = 1,4985$
	$n = 3$; $x = 3$ Fp = 18–20 °C farblose Nadeln
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{CCH}_2)_n-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$	$n = 1$; $x = 7$ Kurzwegdestillation $n_D^{20} = 1,4702$
	$n = 2$; $x = 4$ Badtemp. 70–100 °/10 ⁻⁴ Torr $n_D^{20} = 1,4778$
	$n = 3$; $x = 3$ $n_D^{20} = 1,4870$
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}=\text{CCH}_2)_n-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_x-\text{COOCH}_3$	$n = 1$; $x = 7$ Kurzwegdestillation $n_D^{20} = 1,4620$ (1)
	$n = 2$; $x = 4$ Badtemp. 100–130 °/10 ⁻⁴ Torr $n_D^{20} = 1,4672$ (2)
	$n = 3$; $x = 3$ oder präp. Gaschromatographie $n_D^{20} = 1,4797$ (3)

Die Nitrilsynthese mit Na¹⁴CN und die anschließende säurekatalysierte Verseifung des Nitrils verliefen in jedem Fall mit über 90% Ausbeute. Die Reinheit der Zwischenprodukte und der Polyensäuremethylester (Tabelle 1) wurde durch Gaschromatographie, Wasserstoffzahl, UV- und IR-Spektroskopie sowie Alkaliisomerisation ermittelt.

Eingegangen am 11. Oktober 1962 [Z 369]

[1] *R. A. Smiley u. Ch. Arnold*, J. Organ. Chemistry 25, 257 (1960).

[2] *E. Klenk u. H. Mohrhauer*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 320, 218 (1960).

Quantitative gaschromatographische Trennung aller bindungsisomeren n-Octene

Von Dr. Elisabeth Bendel, Marianne Kern, Dipl.-Chem. R. Janssen und Dipl.-Chem. G. Steffan

Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen TH Aachen

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet höhermolekularer Olefine konnten die vier bindungsisomeren n-Octene einschließlich der cis- und trans-Isomeren gaschromatographisch mit der Kolonnenkombination 8 m β,β'-Oxydipropionitril-Silbernitrat [1] – 2 m Diäthylenglykol-Silbernitrat [2] bei 42 °C und einem He-Druck von 1,36 atm einwandfrei quantitativ getrennt werden [3]. Benutzt wurde ein Gerät der Fa. Research Specialties Co., Richmond, Kalifornien.

Tabelle 1 zeigt die Leistungsfähigkeit der Kolonnenanordnung. Die sieben n-Octene sind in der Reihenfolge ihres Auftretens im Chromatogramm angegeben.

n-Octen	Einwaage (Gew.-%)	Gefunden (Gew.-%)
trans-Octen-4	18,0	17,5
trans-Octen-3	9,8	9,1
trans-Octen-2	16,8	17,3
cis-Octen-4	14,1	14,2
Octen-1	18,6	19,7
cis-Octen-3	12,9	12,8
cis-Octen-2	9,8	9,1

Es gelang uns, mit einer 4 m β,β'-Oxydipropionitril-Kolonne die jeweils möglichen cis-trans-Paare der n-Un-