

mittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0,001</sub> 120°. Ausb. 1.2 g (77% d. Th.). Das Destillat kristallisiert bei Reiben durch und kann aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 58–59°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +7.8° (*c* = 1.05, in Chlf.). Die Verbindung reduziert kalte Fehlingsche Lösung und ist in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, gut löslich.

$C_{10}H_{13}ClO_7$  (280.7) Ber. C 42.79 H 13.10 Cl 12.63 Gef. C 42.68 H 13.67 Cl 12.85

7. *L-threo-2,3-Di-O-acetyl-5-O-äthyl-4-pentulonsäure-(1)-methylester (X)*: 2 g VII werden in 100 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe einiger Siedesteinchen und von 1 ccm ca. 30-proz. BF<sub>3</sub>-Ätheratlösung auf 55° erwärmt. Nach 2 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man gibt etwas Natriumhydrogencarbonatlösung zu und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Benzol/Äther aufgenommen, die Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Das verbleibende Öl läßt sich i. Hochvak. destillieren. Sdp.<sub>0,001</sub> 130°. Ausb. 1.3 g (55% d. Th.). Das schwach zitronengelbe Destillat kristallisiert nach einiger Zeit durch und kann aus Äther bei –40° umkristallisiert werden. Schmp. 74–75°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –40.5° (*c* = 2.1, in Chlf.).

$C_{12}H_{18}O_8$  (290.3) Ber. C 49.66 H 6.25 COCH<sub>3</sub> 29.4  
Gef. C 49.51 H 6.08 COCH<sub>3</sub> 30.9

8. *L-threo-2,3-Diacetoxy-glutarsäure-dimethylester (IX)*: Die Lösung von 2 g VII in 45 ccm absol. Methanol wird bis zur beendeten Stickstoffentwicklung in einer gekühlten Quarzküvette mit einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend filtriert man und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand läßt sich im Ölpumpenvak. destillieren. Sdp.<sub>1,5</sub> 110°. Schwach gelbliches Öl. Ausbeute 1.23 g (60.6% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –13.7° (*c* = 2.32, in absol. Äthanol).

$C_{11}H_{16}O_8$  (276.3) Ber. C 47.82 H 5.84 COCH<sub>3</sub> 31.2  
Gef. C 47.73 H 5.85 COCH<sub>3</sub> 31.4

## HEINRICH HELLMANN, HELMUT PIECHOTA und WOLFRAM SCHWIERSCH

Über 1.2.4-Oxdiazole, I

### Synthese von 1.2.4-Oxdiazol-carbonsäure-(3)-estern

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 11. Oktober 1960)

1.2.4-Oxdiazol-carbonsäure-(3)-ester sind durch Nitrosieren von Acylamino-  
malonsäure-monoestern bequem darstellbar.

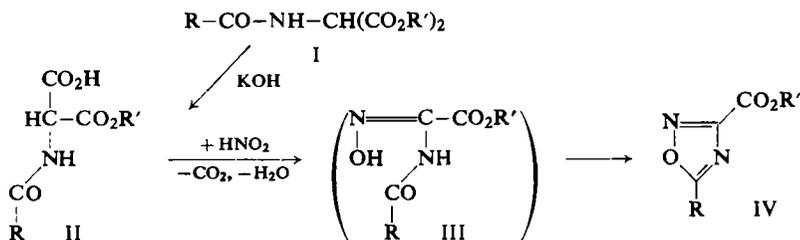
Nach der Aldolreaktion<sup>1,2)</sup> und der Aminomethylierung<sup>3)</sup> wurde die Nitrosierung mit salpetriger Säure als weitere elektrophile Substitutionsreaktion mit Acylamino-malonsäure-monoestern (II) untersucht. Aldolreaktion und Aminomethylierung ver-

1) H. HELLMANN und H. PIECHOTA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **318**, 66 [1960].

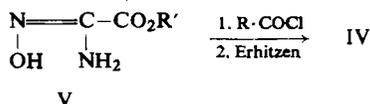
2) H. HELLMANN und H. PIECHOTA, Liebigs Ann. Chem. **631**, 175 [1960].

3) H. HELLMANN, W. OLSON und H. PIECHOTA, Liebigs Ann. Chem. **631**, 76 [1960].

laufen unter Decarboxylierung der Ester; man konnte daher auch hier mit einer Eliminierung von Kohlendioxyd rechnen und somit Isonitrosoderivate von Acylamino-essigestern (III) als Primärprodukte erwarten, die aber möglicherweise gar nicht zu fassen sein würden, da sich acylierte Amidoxime spontan durch Ringschluß zu 1.2.4-Oxdiazolen (IV) stabilisieren.



In der Tat fielen nach Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetaminomalonsäuremonoäthylester bzw. -monomethylester<sup>4)</sup> als einzige Reaktionsprodukte die 5-Methyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(3)-ester (IV, b und c) unmittelbar an. Die Ester zeigen im IR-Spektrum die für Oxdiazole von M. MILONE und E. BORELLO<sup>5)</sup> als charakteristisch bezeichneten Banden. Zur Sicherung ihrer Konstitution wurden sie auf unabhängigem Wege durch Acylieren des kürzlich von H. E. UNGNADE und L. W. KISSINGER<sup>6)</sup> beschriebenen Aminooximino-essigesters (V) und Ringschluß der Acyl-Derivate durch kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt dargestellt.



In Anbetracht der experimentell so außerordentlich einfachen Synthese der 1.2.4-Oxdiazol-carbonsäure-(3)-ester durch Nitrosierung von Acylaminomalonsäuremonoestern haben wir die Leistungsfähigkeit der neuen Methode untersucht und dabei gefunden, daß die Oxdiazol-carbonsäureester glatt gebildet werden, wenn die Acylaminogruppe am Malonsäuremonoester unter den Reaktionsbedingungen bis zum Ringschluß intakt bleibt. Formamino-, Acetamino-, Benzamino-, *o*-Chlorbenzamino- und Phenylacetamino-malonsäuremonoester ließen sich mit salpetriger Säure leicht zu IV, a–e und g (vgl. Versuchsteil) cyclisieren. Mit *p*-Chlorbenzamino-, Caprinoylamino- und Lauroylamino-malonsäuremonoester gelang die Reaktion nicht; an Stelle des erwarteten Oxdiazol-Derivates wurden *p*-Chlorbenzoesäure, Caprinsäure bzw. Laurinsäure gefunden.

Die Darstellung der bisher noch unbekanntenen Benzamino-, *o*- bzw. *p*-Chlorbenzamino-, Phenylacetamino-, Caprinoylamino- und Lauroylamino-malonsäuremonomethylester (II, d–i) erfolgte durch Partialhydrolyse der Diester mit methanolischer Kalilauge bei Raumtemperatur. Die noch nicht bekannten Diester (I, d–i) wurden in

<sup>4)</sup> H. HELLMANN, K. TEICHMANN und F. LINGENS, Chem. Ber. 91, 2427 [1958].

<sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 81, 677 [1951].

<sup>6)</sup> J. org. Chemistry 23, 1794 [1958].

Anlehnung an Vorschriften von G. EHRHART<sup>7)</sup> sowie von W. KUTSCHER und O. KLAMERTH<sup>8)</sup> durch Reduktion von Isonitrosomalonsäure-dimethylester<sup>9)</sup> mit Zink und Essigsäure und Acylierung des Aminomalonesters mit den entsprechenden Säurechloriden im Eintopfverfahren gewonnen.

Der durch Nitrosieren von Formaminomalonsäure-monoester erhältliche 1.2.4-Oxiazol-carbonsäure-(3)-ester (IV a) stellt unseres Wissens das erste Oxiazol-Derivat mit unbesetzter 5-Stellung dar.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung, den FARBENFABRIKEN BAYER, den FARBWERKEN HOECHST und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die großzügige Überlassung von Chemikalien. H. PIECHOTA ist der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Acylaminomalonsäure-dimethylester (I)*: 25 g (0.156 Mol) *Isonitrosomalonsäure-dimethylester*<sup>9)</sup> werden in 70 ccm Eisessig gelöst, mit 300 g Eis vereinigt und darauf unter Außenkühlung und Rühren mit 20 g (0.3 Mol) Zinkstaub versetzt. Nach 15 Min. fügt man 0.14 Mol des *Säurechlorids* hinzu. Auf Zusatz von Phenylessigsäurechlorid verwandelt sich der Kolbeninhalt nach kurzer Zeit in einen dicken Kristallbrei, der nach Absaugen und Waschen mit Wasser bereits nahezu reines Ig darstellt. Im Falle des Benzoylchlorids darf der Kristallbrei erst nach 1–2stdg. Rühren bei  $-5^{\circ}$ , im Falle von *o*- bzw. *p*-Chlorbenzoylchlorid, Caprinsäurechlorid sowie Lauroylchlorid erst nach 2stdg. Rühren bei  $70^{\circ}$  abgesaugt werden. Die Reinigung aller Diester erfolgt am besten durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und anschließend aus Essigester/Petroläther.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Acylaminomalonsäure-dimethylester

Verbindung	R	R · CO · NH · CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			Analysendaten			
		Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Cl
Id	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	98–100	60	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> (215.2)	Ber. 57.37 Gef. 57.28	5.22 5.13	5.58 5.54	
Ie	<i>o</i> -Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	93–94	46	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>5</sub> (285.7)	Ber. 50.45 Gef. 50.31	4.23 4.15	4.90 4.98	12.41 12.43
If	<i>p</i> -Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	146–148	44	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>5</sub> (285.7)	Ber. 50.45 Gef. 50.51	4.23 4.27	4.90 4.70	12.41 12.24
Ig	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>2</sub> —	94	89	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> (265.3)	Ber. 58.86 Gef. 59.10	5.70 5.43	5.28 5.98	
Ih	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> —	78–79	49	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub> (301.4)	Ber. Gef.		4.65 4.85	
Ii	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> —	86–87	47	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>5</sub> (329.4)	Ber. 61.98 Gef. 62.01	9.49 9.04	4.25 4.29	

<sup>7)</sup> Chem. Ber. **82**, 60 [1949].

<sup>8)</sup> Chem. Ber. **86**, 357 [1953].

<sup>9)</sup> H. HELLMANN und F. LINGENS, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 283 [1954].

2. *Acylaminomalonsäure-monomethylester (II)*: Die Suspension von 0.1 Mol eines *Acylaminomalonsäure-dimethylesters (I)* in 100 ccm Methanol wird im Laufe von 1 Stde. bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 5.6 g (0.1 Mol) Kaliumhydroxyd in 65 ccm Methanol versetzt. Die klare Lösung bleibt 14 Stdn. sich selbst überlassen und wird danach auf 0° abgekühlt, vorsichtig mit 8.7 ccm (0.1 Mol) konz. Salzsäure neutralisiert, durch Filtration vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid befreit und bei Raumtemperatur i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Kristallisat wird aus Essigester/Petroläther umkristallisiert.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Acylaminomalonsäure-monomethylester

Verbindung	R	R·CO·NH·CH(CO <sub>2</sub> H)CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			Analyisendaten			
		Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Cl
II d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	75—77	68	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (237.2)	Ber. 55.69 Gef. 55.54	4.67 4.59	5.91 6.13	
II e	<i>o</i> -Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	120—122	87	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>5</sub> (271.7)	Ber. 48.63 Gef. 48.89	3.71 3.65	5.16 4.93	13.05 12.86
II f	<i>p</i> -Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	135—136	69	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>5</sub> (271.7)	Ber. 48.63 Gef. 48.33	3.71 3.96	5.16 5.00	13.05 13.09
II g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> -	127—129	83	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> (251.2)	Ber. 57.37 Gef. 57.17	5.22 5.18	5.58 5.48	
II h	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	114—116	70	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> (287.4)	Ber. Gef.		4.87 4.59	
II i	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> -	117—118	57	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (315.4)	Ber. Gef.		4.44 4.72	

II d kristallisiert aus feuchten Lösungsmitteln mit 1 H<sub>2</sub>O, das durch 2stdg. Trocknen i. Vak. bei 56° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entfernt werden kann, Schmp. 75—77°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>·1 H<sub>2</sub>O (255.2) Ber. C 51.76 H 5.13 N 5.49 Gef. C 51.82 H 5.32 N 5.47

3. *1.2.4-Oxidiazol-carbonsäure-(3)-ester (IV)*: 0.1 Mol eines *Acylaminomalonsäure-monomethylesters (II)* wird in 50 ccm (0.1 Mol) Eisessig gelöst bzw. suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 19 g (0.275 Mol) *Natriumnitrit* in 25 ccm Wasser versetzt, wobei lebhaft Gasentwicklung einsetzt und suspendierter Ester in Lösung geht. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch einige Stdn. bei Raumtemperatur weiter, fügt dann Wasser hinzu, äthert aus, trocknet den Ätherextrakt mit Natriumsulfat und verdampft zur Trockne. Die Reinigung erfolgt bei IV a (Sdp.<sub>14</sub> 102°) und IV c (Sdp.<sub>5</sub> 102°) durch Destillation, bei den übrigen Estern durch Umkristallisieren, und zwar bei IV b aus Äthanol, bei IV d, e und f aus Essigester/Petroläther.

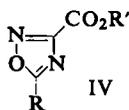
4. *5-Methyl-1.2.4-oxidiazol-carbonsäure-(3)-äthylester (IVc)* aus *Amino-oximino-essigester (V)*: 1.3 g *Amino-oximino-essigester* werden mit 1.6 g *Acetylchlorid* kurz erwärmt. Nach Abkühlen wird mit Wasser versetzt, worauf ein festes Produkt ausfällt, das mit kaltem Essigester digeriert und abgesaugt wird. Der Filtrückstand wird aus heißem Essigester/Petroläther umkristallisiert: *Acetylamino-oximino-essigsäure-äthylester*, Schmp. 159—161°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (174.1) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09 O 36.75  
Gef. C 41.48 H 5.94 N 15.91 O 36.60

Die Substanz wandelt sich bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt in ein Produkt um, das mit dem nach 3. dargestellten IV c keine Schmp.-Depression ergibt.

Der obige Essigester-Extrakt scheidet auf Zusatz von Petroläther eine geringe Menge an IV c ab.

Tab. 3. Übersicht über die dargestellten 1.2.4-Ox Diazol-carbonsäure-(3)-ester



Verbindung	R	R'	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten			
						C	H	N	O
IVa	H	CH <sub>3</sub>	52–54	60	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (128.1)	Ber. 37.51 Gef. 37.64	3.15 3.33	21.87 21.62	37.47 37.64
IVb	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	47	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (142.1)	Ber. 42.25 Gef. 42.13	4.26 4.20	19.71 19.51	
IVc	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33–35	55	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (156.1)	Ber. 46.15 Gef. 46.38	5.16 5.11	17.94 18.10	30.75 30.71
IVd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –	CH <sub>3</sub>	117–119	37	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (204.2)	Ber. 58.82 Gef. 58.60	3.95 4.01	13.72 13.47	
IVe	<i>o</i> -Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –	CH <sub>3</sub>	103–104	26	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (238.6)	Ber. 50.33 Gef. 50.20	2.95 2.94	11.74 11.60	
IVg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> –	CH <sub>3</sub>	82–83	58	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (218.2)	Ber. 60.54 Gef. 60.80	4.62 4.50	12.84 12.60	

WALTER STROHMEIER und DIETER VON HOBE

## Zur Quantenausbeute der photochemischen Darstellung von Pentacarbonylmetallverbindungen des Types M(CO)<sub>5</sub>D bei Verwendung monochromatischen Lichtes

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 13. Oktober 1960)

Die Quantenausbeute  $\phi$  für die photochemische Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle der allgemeinen Formel M(CO)<sub>5</sub>D für die Wellenlänge  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  ergab sich für die Zeit  $t = 0$  zu  $\phi = 1.00 \pm 0.05$ . — Jede durch Lichtabsorption angeregte Molekel {M(CO)<sub>6</sub>}\* zerfällt in dem photochemischen Primärakt in CO und das intermediäre Produkt {M(CO)<sub>5</sub>}, welches dann den anwesenden Donator D anlagert. — Die Quantenausbeute des photochemischen Primäraktes zur Zeit  $t = 0$  ist unabhängig von D, vom Lösungsmittel und dem Zentralatom M in M(CO)<sub>6</sub>; zur Zeit  $t$  ist sie kleiner als eins, da das gebildete Produkt M(CO)<sub>5</sub>D ebenfalls Licht absorbiert und photochemisch weiterreagieren kann.

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Quantenausbeute  $\phi$  für die photochemische Darstellung von monosubstituierten Metallhexacarbonylen des Types

<sup>1)</sup> W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].