

Über die Reaktion der 11-Amino(10)-hydroxyundecansäure mit Iminoäthern¹⁾

Von K. BRUNS

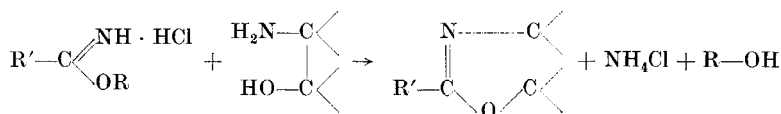
Inhaltsübersicht

Undecen-(10)-carbonsäure-(1) wird aus dem rohen Undecylensäuremethylester der Rizinusölpyrolyse gewonnen.

Nach Überführung in das Hydrochlorid des 11-Amino-(10)-hydroxyundecansäure-äthylesters (II) wird die Umsetzung von (II) mit Iminoäthern der allgemeinen Formel $\text{ROCR}'\text{NH}$ zu einigen 2,5-disubstituierten Oxazolin-(2) beschrieben.

Durch Anlagerung von HOBr an Undecen-(10)-carbonsäure-(1) erhält man in glatter Reaktion 11-Brom-(10)-hydroxyundecansäure, deren Halogen sich durch konzentriertes, wässriges Ammoniak unter Bildung der entsprechenden Hydroxy-aminosäure (I) austauschen läßt²⁾.

Bei der Umsetzung von langkettigen Iminoätherhydrochloriden mit Aminoalkoholen, z. B. in siedendem Alkohol, gelangt man zu entsprechenden Δ^2 -Oxazolin³⁾ nach folgendem Schema:



Die gleichen Ergebnisse werden bei der Umsetzung von kurzkettigen Hydroxyaminocarbonsäureesterhydrochloriden, z. B. Serin- bzw. Threonin-äthylesterhydrochlorid, mit Benziminoäthyläther⁴⁾ erzielt. Andererseits gelangt man nach KOLLONITSCH und Mitarbeiter⁵⁾ bei der Umsetzung von Serin mit Iminoäthern oder deren Salzen zu Δ^2 -Oxazolin.

¹⁾ Die Untersuchungen wurden 1959—1960 im Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben (Kr. Roßlau Elbe), durchgeführt.

²⁾ G. CHAMPETIER u. J. DESPAS, Bull. Soc. chim. France **22**, 431 (1955).

³⁾ H. ADKINS u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 147 (1954).

⁴⁾ D. F. ELLIOT, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 589.

⁵⁾ Ung. Patent 142864.

In vorliegender Untersuchung wurde das Hydrochlorid des 11-Amino-(10)-hydroxyundecansäureäthylesters (II), das sich aus I durch Veresterung mit HCl erhalten läßt, mit Iminoäthern der Formel $\text{ROCR}'\text{NH}$ ($\text{R}' = \text{-Methyl, -Dodecyl, -Phenyl, -Benzyl}$) einerseits und der freien Hydroxyaminosäure mit entsprechenden Iminoätherhydrochloriden andererseits unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht.

Wie aus folgender Tab. 1 ersichtlich wird, tritt Reaktion nur im zuerst genannten Fall ein. Die anfallenden Substanzen erwiesen sich als viskose Öle mit leicht aromatischem Geruch⁶⁾.

Tabelle 1

Reaktionszeit: 20 Stunden

Reaktionstemperatur: 20 °C

AS = 11-Amino-(10)-hydroxyundecansäure

EH = 11-Amino-(10)-hydroxyundecansäure-äthylester-hydrochlorid

Aminosäure	Iminoäther R' =	Lösungsmittel		% Ausbeute Δ ² -Oxazolin
EH	-Methyl	A/Ä	schütteln	64,0
EH	-Dodecyl	abs. A	schütteln	37,0
EH	-Dodecyl	CHCl ₃	rühren	63,8
EH	-Phenyl	A/H ₂ O	schütteln	41,0
EH	-Phenyl	abs. A	schütteln	65,0
EH	-Dodecyl	abs. A	schütteln	76,0
EH	-Benzyl	CHCl ₃	rühren	58,0
AS	-Methyl	abs. A	schütteln	—
AS	-Methyl	abs. A	Rückfluß	—
AS	-Benzyl	abs. A	Rückfluß	—

Beschreibung der Versuche

Undecen-(10)-carbonsäuremethylester. Roher, durch Pyrolyse des Rizinol-säuremethylesters gewonnener Undecylensäuremethylester wurde über eine beheizbare RASCHIG-Kolonnen mit Rücklaufteilung von 150 cm Länge destilliert. Der reine Ester fiel als farblose Flüssigkeit an.

K_{p,5} 107–108 °C, n_D²⁰ 1,4612

ber.: VZ 281,4; JZ 127,3;

gef.: VZ 280,5; JZ 126,6.

Undecen-(10)-carbonsäure-(1). Nach Verseifung des gereinigten Esters und abermaliger Destillation des Verseifungsproduktes über eine 150-cm-RASCHIG-Kolonnen wurde eine Carbonsäure mit folgenden Daten erhalten:

K_{p,0,5} 124 °C, Fp. 24 °C, farblose Kristalle

ber.: SZ 304,4; JZ 137,7;

gef.: SZ 303,6; JZ 136,4.

⁶⁾ J. L. ORTIN u. Mitarb., An. Real. Soc. espan. Fisica. Quim. B 54, 209 (1958).

10-Hydroxy-(11)-aminoundecansäure (I). 100 g Undecen-(10)-carbonsäure-(1) wurden in 700 ml Wasser gelöst, die die äquivalente Menge an NaOH enthielten. In die Lösung wurde unter Kühlung ein mit Brom beladener Luftstrom bis zur Rotfärbung eingeleitet. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Bromhydrin als weiße, schmierige Masse ab. Das Gemisch wurde anschließend mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Das Bromhydrin fiel nach Zugabe von Petroläther (30–50°C) kristallin aus. Nach zweimaliger Umfällung hatte das Produkt einen Schmelzpunkt von 59–61°C. Danach wurde das Bromhydrin in der 6fachen Menge konz. Ammoniak gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei die Ausscheidung der Hydroxyaminosäure eintritt. Umkristallisation aus Wasser.

Ausbeute: 60% d. Th. Fp. 199–200,5°C.

11-Amino-(10)-hydroxyundecansäureäthylester-hydrochlorid (II). 10 g (0,046 Mol) 11-Amino-(10)-hydroxyundecansäure wurden mit 350 ml absolutem Alkohol versetzt. In die Aufschlämmung wird trockene HCl bis zum Sieden des Gemisches eingeleitet, wobei die Aminosäure in Lösung geht. Man läßt über Nacht stehen und entfernt den Alkohol im Vakuum quantitativ. Der kristalline Rückstand wird in etwa 200 ml absolutem Alkohol gelöst und das Hydrochlorid mit etwa 750 ml absolutem Äther gefällt. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 58% d. Th. Fp. 189–191°C, farblose Nadeln.

$C_{13}H_{28}O_3NCl$ MG 281,82 ber.: C 55,41; H 10,02; N 4,97; Cl 12,58;
gef.: C 55,28; H 10,08; N 5,01; Cl 12,65.

11-Amino-(10)-hydroxyundecansäure-hydrochlorid.

$C_{11}H_{24}O_3NCl$ MG 253,77 ber.: C 52,06; H 9,53; N 5,52; Cl 13,97;
gef.: C 51,81; H 9,39; N 5,49; Cl 13,94.

5-Carbäthoxyoctyl-(2)-phenyl-oxazolin-(2). 11,28 g (0,04 Mol) II, gelöst in 75 ml absolutem Alkohol wurden mit 9,0 g (0,074 Mol) Benziminoäthyläther 20 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es wurde vom ausgefallenen Ammoniumchlorid abfiltriert, der Alkohol abgedampft und in Äther aufgenommen. Der ätherische Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein viskoser Rückstand, der im Ölpumpenvakuum destilliert wurde.

Ausbeute: 8,0 g = 65,5% d. Th. $Kp_{0,18}$ 191–192°C, $Kp_{0,075}$ 175–177°C.

$C_{20}H_{28}O_3N$ MG 331,44 ber.: N 4,23; gef.: N 4,29.

5-Carbäthoxyoctyl-(2)-benzyl-oxazolin-(2). 11,3 g (0,04 Mol) II wurden in 100 ml trockenem und frisch destilliertem Chloroform gelöst und mit 10 g (0,06 Mol) Benzyliminoäthyläther unter Rühren versetzt. Nach einigen Minuten beginnt sich die Lösung unter Ausscheidung von Ammoniumchlorid zu trüben. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend das ausgefallene Ammoniumchlorid abgesaugt und einmal mit Chloroform nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 8,0 g = 58,2% d. Th. $Kp_{0,07}$ 176–177°C.

$C_{21}H_{31}O_3N$ MG 345,49 ber.: N 4,05; gef.: N 4,06.

5-Carbäthoxyoctyl-(2)-dodecyl-oxazolin-(2). Reaktionsbedingungen wie oben,

Ausbeute: 9,5 g = 63,8% d. Th. $Kp_{0,05}$ 191–192°C.

$C_{26}H_{40}O_3N$ MG 423,69 ber.: N 3,31; gef.: N 3,64.

5-Carbäthoxyoctyl-(2)-methyl-oxazolin-(2). 8,5 g (0,03 Mol) II wurden in 75 ml absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 10,44 g (0,12 Mol) Acetiminoäthyläther in 50 ml Äther, die durch Behandeln der entsprechenden Menge Acetiminoäthylätherhydrochlorid unter Äther mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung erhalten wurde, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann wie angegeben aufgearbeitet.

Ausbeute: 5,2 g = 64% d. Th. $K_{p,0,05}$ 119–120 °C, $K_{p,0,03}$ 114–115 °C.
 $C_{15}H_{27}O_3N$ MG 269,39 ber.: N 5,20; gef.: N 5,21.

Reinbek (Bez. Hamburg), Hamburger Str. 47.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1963.