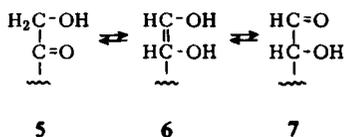




Durch weitere Experimente wurde gesichert, daß die  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren **4** nicht durch Oxidation der entsprechenden Hydroxysäuren entstehen und aliphatische  $\alpha$ -Ketole unter Standardbedingungen keine stöchiometrischen Mengen TTC verbrauchen. Deshalb muß für die Bildung der  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren ein anderer Reaktionsweg und/oder ein anderes Substrat angenommen werden. In diesem Zusammenhang schien eine Isomerisierung des Endiols **6** in einer Art Lobry de Bruyn-van Ekenstein-Umlagerung<sup>4)</sup> zum  $\alpha$ -Hydroxyaldehyd **7** möglich. Ist dieses Gleichgewicht tatsächlich existent, so sollten  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde analog den  $\alpha$ -Ketolen **5** ebenfalls eine positive TTC-Reaktion geben.



Als Modellsubstanz für entsprechende Untersuchungen schien Cyclohexylglykolaldehyd geeignet, da er bei der TTC-Reaktion relativ stabile Produkte erwarten ließ.  $\alpha$ -Cyclohexylglykolaldehyd wurde analog einer Methode von Weygand<sup>5)</sup> dargestellt, jedoch zeigte das frisch destillierte Produkt nur eine sehr schwache Formazanbildung mit TTC. Die Untersuchung des wiederholt destillierten Ausgangsprodukts ergab in chloroformischer Lösung im IR-Spektrum keine Carbonylbande und bei der sofortigen Aufnahme des Massenspektrums einen Molekülpeak bei  $m/e$  284.

Für dimere  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde werden zwei Strukturtypen mit einem Vier- bzw. Sechsring diskutiert. Die Fragmentierung unserer Substanz zeigt die Konstitution **8**

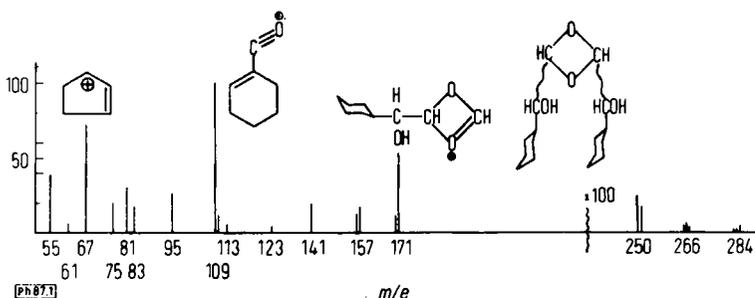
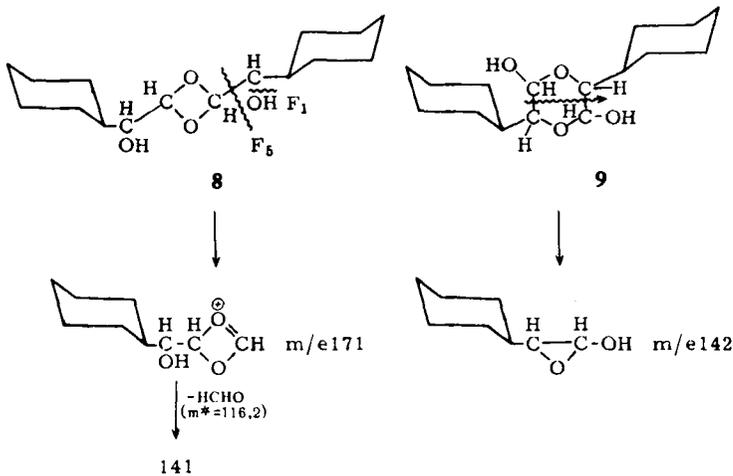


Abb. 1: Massenspektrum von  $\alpha$ -Cyclohexylglykolaldehyd

4 H. Krauch und W. Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1966, S. 381.

5 F. Weygand, H. J. Bestmann, H. Ziemann und E. Klieger, Chem. Ber. 91, 1043 (1958).

und stützt damit die Ansicht von Levene und Walti<sup>6)</sup>, die aufgrund chemischer Reaktionen die Vierring-Form bevorzugt hatten.



Als Beweis kann im Massenspektrum das Bruchstück  $m/e$  171 angesehen werden. Eine Oniumspaltung, die bei 8 das Fragment  $m/e$  171 liefert, würde bei 9 zu  $m/e$  142 führen. An die Oniumspaltung (F 5) bei 8 schließt sich eine H-Wanderung (H 5) an, wobei es zur Eliminierung von Formaldehyd kommt, der durch den metastabilen Peak bei  $m/e$  116,5 (ber.: 116,2) belegt wird und den Übergang 171  $\rightarrow$  141 angibt. Der weitere Abbau läßt sich aus dem Spektrum entnehmen.

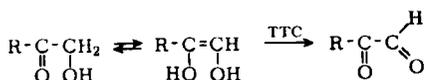
Da die freien  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde also instabil sind und in Di- bzw. Polymere übergehen, sind sie als Modellsubstanzen ungeeignet. Es sollten daher als stabile monomere Formen acetylierte  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde eingesetzt werden.  $\alpha$ -Acetoxyheptaldehyd war über  $\alpha$ -Jodheptaldehyd, der mit Silberacetat in Dimethylformamid umgesetzt wurde, zu erhalten. Bei der Umsetzung mit TTC trat wohl die Formazanbildung augenblicklich ein, jedoch konnte keine einheitliche Säurefraktion isoliert werden. Im DC waren allein 5 Stoffe nachzuweisen, die alle sauren Charakter hatten.

$\alpha$ -Acetoxybenzylglykolaldehyd wurde aus Hydrozimtaldehyd durch Bromierung und anschließende Umsetzung mit Kaliumacetat dargestellt. Während der Umsetzung mit TTC konnte durch DC die Bildung von Phenylbrenztraubensäure festgestellt werden. Da diese  $\alpha$ -Ketocarbonsäure, wie in einem Blindversuch mit authentischem Material gesichert, unter diesen Bedingungen ebenfalls weiterreagiert, konnte durch Natriumhydrogencarbonatextraktion überwiegend nur Benzoesäure neben wenig Phenylbrenztraubensäure aufgefunden werden.

6 P. A. Levene und A. Walti, J. biol. Chemistry 94, 353 (1931/32).

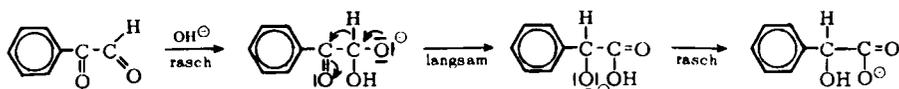
Aus diesen Befunden ergibt sich, daß  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde prinzipiell eine positive TTC-Reaktion geben, allerdings müssen sie dazu *in situ* erzeugt werden, da sie andernfalls sofort dimerisieren und damit TTC-inaktiv werden. Als Reaktionsprodukte entstehen grundsätzlich auch  $\alpha$ -Ketosäuren wie bei den  $\alpha$ -Ketolen. Da aber die Ausbeute an  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren bei der TTC-Reaktion von  $\alpha$ -Ketolen vergleichsweise höher ist, wird die  $\alpha$ -Hydroxyaldehydstufe sicherlich dabei nicht durchlaufen. Glykolsäuren entstehen auch bei der TTC-Reaktion von Hydroxyaldehyden.

Zusammenfassend können folgende Schlüsse gezogen werden: Die Bildung von Glyoxalen in der TTC-Reaktion wird sowohl bei aromatischen als auch bei aliphatischen  $\alpha$ -Ketolen über die Dehydrierung der Endiol-Formen<sup>7)</sup> verlaufen.



R = Ar oder Al

Bei den aromatischen Glyoxalen kommt es unter Standard-Bedingungen, d. h. in stark alkalischem Medium, zu einer inneren Dismutation. Für Phenylglyoxal formulierte Alexander<sup>8)</sup> folgenden Mechanismus:



D. h. die Hydridwanderung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Damit steigern elektronenanziehende Substituenten an der Ketocarbonylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>9)</sup>.

Bei aliphatischen Glyoxalen wird die intramolekulare Cannizzaro-Reaktion praktisch verhindert. Die Alkylgruppen erschweren durch den +I-Effekt die Umsetzung und zum andern sind die Reaktionsbedingungen nicht sehr günstig, da nach Pfeil<sup>10)</sup> schwache Basen beschleunigend, starke aber hemmend wirken. In Übereinstimmung damit wird bereits bei tert.-Butyl-Glyoxal unter Standardbedingungen keine Glykolsäure mehr isoliert. Glyoxale mit einem aktiven  $\alpha$ -Wasserstoff bilden in stark alkalischem Medium ein Anion, was die Reaktionsbereitschaft noch weiter herabsetzt, so daß auch bei diesen keine Dismutation erfolgt.

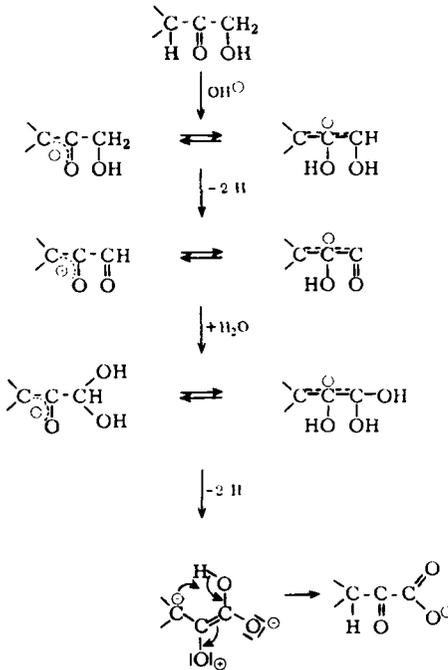
7 H. Möhrle und H. J. Roth, Arch. Pharmaz. 296, 811 (1963).

8 E. R. Alexander, J. Amer. chem. Soc. 69, 289 (1947).

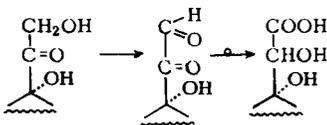
9 I. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, E. Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S. 253.

10 E. Pfeil, Chem. Ber. 84, 229 (1951).

Der zweite Reaktionsweg, der bei aliphatischen  $\alpha$ -Ketolen zu den Glyoxylsäuren führt, wäre bei den Verbindungen mit einem aktiven  $\alpha$ -Wasserstoffatom aus einem tautomeren, mesomeriestabilisierten Anion durch eine doppelte Dehydrierung zu erklären:

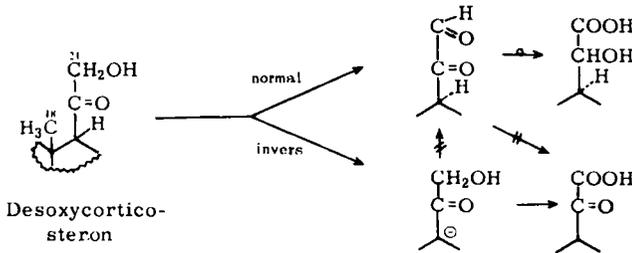


Die Umsetzung bei den Steroid- $\alpha$ -ketolen ist folgendermaßen zu erklären: Bei Reichstein S ist weder eine Anion-Bildung möglich, noch ist ein überwiegender +I-Effekt vorhanden, so daß keine Glyoxylsäure zu erwarten ist. Dagegen erleichtert die elektronenziehende OH-Gruppe in  $17\alpha$ -Stellung die intramolekulare Cannizzaro-Reaktion des Glyoxals, so daß schließlich die Glykolsäure erhalten wird.



Beim Desoxycorticosteron sind aufgrund verschiedener Faktoren beide Reaktionswege nebeneinander realisiert.

Aus kinetischen Untersuchungen ist bekannt, daß sich ein Anion nicht unmeßbar schnell bildet<sup>11)</sup>. Beim Desoxycorticosteron entsteht es relativ langsam und evtl. nicht vollständig, was auf mangelnde Mesomeriestabilisierung zurückzuführen ist. Aus anderen Reaktionen an entsprechenden Steroiden ist bekannt<sup>12)</sup>, daß die Ausbildung einer Doppelbindung von C-17 nach C-20 möglichst umgangen wird wegen der sterischen Wechselwirkung von C-18 und C-21. Deshalb ist bei inverser Reagenzienfolge die höhere Ausbeute an Glyoxylsäure verständlich, da die Base vergleichsweise länger auf das Ketol einwirkt.



Bei der normalen Reagenzienzugabe wird vorzugsweise das Glyoxal gebildet. Der schwache +I-Effekt der Alkylgruppen kann die Cannizzaro-Reaktion nicht verhindern, so daß die Hydroxysäure entsteht. Da der Weg zur Glyoxylsäure ebenfalls über das Glyoxal formuliert wurde, setzten wir zur Überprüfung dieser Theorie das Glyoxal invers mit TTC um. Dabei entstand nur wenig Formazan und es konnte neben der Glykolsäure nur ca. 4 % Glyoxylsäure nachgewiesen werden.

Daraus ist zu folgern, daß das Anion sicherlich nicht über die Zwischenstufe des Glyoxals oxidiert wird. Vielmehr ist eine unspezifische Oxidation anzunehmen, die auch bei einem starken +I-Effekt und entsprechenden sterischen Bedingungen erfolgen kann, wie die Bildung der Glyoxylsäure aus dem tert.-Butylderivat zeigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### *Benzylbromacetaldehyd*<sup>13)</sup>

0,33 Mol Hydrozimaldehyd wurden in frisch dest. Kohlendisulfid gelöst und unter Rühren bei  $-5^{\circ}$  mit 0,33 Mol wasserfreiem Brom unter langsamem Zutropfen und Rühren versetzt. Nach Be-

11 E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 433.

12 L. Fieser und M. Fieser, Steroide, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, S. 673.

13 S. Danilow und E. Vernus-Danilowa, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2765 (1930).

endigung der Reaktion wurde  $\text{CO}_2$  eingeleitet, um HBr zu verdrängen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Hellgelbe, klare Flüssigkeit.

Benzylbromacetaldehydsemicarbazon: Schmp. 137 – 138° (Methanol)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  (207,2)

Ber.: N 20,28

Gef.: N 20,39

#### $\alpha$ -Acetoxy-benzylglykolaldehyd

Zu einer Lösung von 0,05 Mol Benzylbromacetaldehyd (10,65 g) in abs. Äthanol wurde unter Rühren und Erwärmen ein Überschuß von äthanol. Kaliumacetatlösung langsam zutropft. Nach 40 Std. Erhitzen wurde auf Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Zweimalige fraktionierte Dest. ergab bei Sdp.  $_{1,4}$  102° eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft verfärbte, jedoch in einer eingeschmolzenen Ampulle unter Stickstoff unverändert blieb. Rf 0,77 in Benzol/Methanol 40 : 60. 1,3-Diphenyl-tetrahydro-imidazolderivat: Schmp. 158 – 160° (abs. Äthanol), sehr hygroskopisch. IR (KBr): 1593/cm (Aromat), 1722/cm (Ester).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (386,4)

Ber.: C 77,69

H 6,78

N 7,25

Gef.: C 77,41

H 6,75

N 7,06

#### Umsetzung von $\alpha$ -Acetoxybenzylglykolaldehyd mit TTC

Es wurde unter Standardbedingungen gearbeitet<sup>2)3)</sup>. 1,92 g Aldehydester wurden mit 3,35 g TTC in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 10 ml 40proz. methanol. Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung alkalisiert. Eine sofortige Formazanbildung zeigte eine Umsetzung an.

Ausbeute an Gesamtsäuren durch Hydrogencarbonatextraktion: 0,37 g (A). Bei der Titration mit 0,1 n NaOH wurden 18,8 ml verbraucht  $\sim$  0,309 g Säure (ber. als Phenylbrenztraubensäure).

DC des Originalansatzes (Fließmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{HCOOH}$  85 + 15):

Rf 0,75 Benzoessäure

Rf 0,60 mit Dinitrophenylhydrazinlösung gelb detektierbar

Rf 0,40 mit Dinitrophenylhydrazinlösung gelb detektierbar (schwacher Fleck), im Vergleichs-DC identisch mit Phenylbrenztraubensäure<sup>14)</sup>.

Die Formazanphase wurde mit Girard-Reagens extrahiert. Das DC zeigte überwiegend einen Fleck mit Rf 0,68, der sich mit Dinitrophenylhydrazinlösung gelb anfärben ließ, bei der Behandlung mit verd. Natronlauge jedoch verharzte.

#### p-Phenylphenacylester der Säurefraktion A)

Ausbeute 0,32 g. Nach Subl. bei 140 – 150°/0,2 Torr Schmp. 168 – 169° (Lit.<sup>15)</sup> 167°).

Rf 0,50 Fließmittel: Benzol/Methanol 40 + 60.

IR (KBr): 1685 (CO), 1715 (Ester), 1593/cm (Aromat).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$

Ber.: C 79,73

H 5,10

Mol.-Gew. 316,3

Gef.: C 80,06

H 5,27

Mol.-Gew. 316 (ms)

Ergebnis: Es war überwiegend Benzoessäure entstanden.

$\alpha$ -Chlorheptaldehyd: Darst. nach<sup>16)</sup> Sdp.<sub>0,9</sub> 33°.

#### $\alpha$ -Acetoxyheptaldehyd

14,8 g frisch destillierter Chlorheptaldehyd wurde in 20 ml trockenem Aceton gelöst und zu einer Lösung von 20 g NaJ in 250 ml trockenem Aceton unter Stickstoff und Lichtschutz zugegeben. 3 Std. wurde magnetisch gerührt, anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

14 A. H. Blatt in "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, 519 (1943).

15 N. L. Drake und J. Bronitsky, J. Amer. chem. Soc. 52, 3715 (1930).

16 C. L. Stevens, E. Farkas und B. Gillis, J. Amer. chem. Soc. 76, 2695 (1954).

Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen des Äthers über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde fraktioniert destilliert. Die Fraktion mit Sdp.<sub>3</sub> 88° (Lit.<sup>17)</sup> Sdp.<sub>0,15</sub> 63°) ging als farbloses klares Öl über und wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. 15 g  $\alpha$ -Jodaldehyd wurden sofort mit 10 g Silberacetat in 200 ml trockenem Dimethylformamid unter 10 Min. Rühren mit dem Ultra-Turrax gelöst. Über Nacht wurde stehen gelassen und dann über Celite filtriert. Das Filtrat wurde wiederholt fraktioniert destilliert, wobei die Fraktion Sdp.<sub>1</sub> 65 – 67° rein anfiel. Ausbeute: 59 % d. Th.

*1,3-Diphenyl-tetrahydro-imidazolderivat des  $\alpha$ -Acetoxyheptaldehyds*

Weißer Nadeln aus Methanol. Schmp. 85,5 – 86°.

IR (KBr): 1720/cm (Ester), 1497 und 1592/cm (Aromat).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (366,5)

Ber.: C 75,37 H 8,25 N 7,64

Gef.: C 75,09 H 8,38 N 7,71

*Umsetzung von  $\alpha$ -Acetoxyheptaldehyd mit TTC*

1,72 g Acetoxyheptaldehyd und 3,60 g TTC wurden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 9 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung versetzt. Ausbeute: 0,33 g saure Phase (22,6 % ber. als Ketsäure). Die farblose, eigenartig scharf riechende Flüssigkeit wurde über KOH i. Vak.-Exsiccator getrocknet. Das DC in  $\text{CHCl}_3/\text{HCOOH}$  9 + 10 zeigte 5 Flecke mit Rf 0,04; 0,12; 0,25; 0,38; 0,62. Mit p-Phenylphenacylbromid ließ sich kein reiner Ester darstellen.

*$\alpha$ -Hydroxyheptaldehyddimethylacetal*

12 g Natrium wurden in 120 ml getrocknetem Methanol gelöst, unter 20° abgekühlt und mit 0,5 Mol (74 g) frisch destilliertem  $\alpha$ -Chlorheptaldehyd versetzt. Nach 2 Std. Kochen am Rückfluß wurde über Celite filtriert und fraktioniert destilliert (Sdp.<sub>3</sub> 84°). Ausbeute 25,3 g.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$  (176,2)

Ber.: C 61,33 H 11,44

Gef.: C 61,04 H 11,38

*Cyclohexylglyoxal-methyläthylmercaptal aus Cyclohexyldiazoketon*

Aus 21,0 g Cyclohexancarbonsäurechlorid wurden nach<sup>2)</sup> mit überschüssiger Diazomethanlösung 30,0 g Diazoketon erhalten. Diese wurden sofort in 100 ml abs. Äther gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß bei –20° tropfenweise mit 16,8 g Methylschwefelchlorid<sup>18)</sup> (Sdp.<sub>53-60</sub> 27 – 28°) versetzt. Nach 6stdg. Stehen bei Raumtemperatur wurde durch ein Faltenfilter gegossen und die Lösung zu einer Suspension von 20 g Natriumäthylmercaptid in 150 ml abs. Äther langsam unter Eiskühlung zugetroffen. 24 Std. wurde gerührt, anschließend mit Wasser versetzt, die wäßrige Phase entfernt und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und dann über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die vom Äther befreite ölige Substanz wurde i. Vak. fraktioniert. Sdp.<sub>0,0018</sub> 80°, Ausbeute: 17,1 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}_2$  (232,4)

Gef.: 232 (ms)

MS (70eV): 232 (5), 186 (5), 172 (5), 135(7), 124 (14), 121 (80), 111 (21), 107 (30), 93 (13), 83 (100), 55 (60), 45 (14),  $m^* = 71,5$  (121 → 93),  $m^* = 36,5$  (83 → 55).

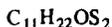
*$\alpha$ -Cyclohexyl-glykolaldehyd-methyläthylmercaptal*

17,1 g Cyclohexyl-glyoxalmercaptal wurden in 60 ml Äthanol und 6 ml Wasser gelöst und tropfenweise eine Lösung von 0,70 g Lithiumborhydrid in 50 ml 90proz. Äthanol bei 0 – 5° zugefügt.

17 J. J. Riehl, A. Gougerousse und F. Lamy, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4415.

18 H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K. Kling, Chem. Ber. 83, 87 (1950).

Nach 5 Std. Rühren wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt, der Rückstand mit Äther versetzt und erneut filtriert. Anschließend wurde fraktioniert. Sdp.<sub>0,0015</sub> 85 – 86°. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 12,7 g (73,6 % d. Th.).



Ber.:	C 56,37	H 9,46	Mol.-Gew. 234,4
Gef.:	C 56,12	H 9,19	Mol.-Gew. 234 (ms)

#### $\alpha$ -Cyclohexylglykolaldehyd

Zu einer Lösung von 5 g Cyclohexyl-glykolaldehyd-methyläthyl-mercaptopal in 25 ml Eisessig, 5 ml Wasser und 0,5 ml konz. Salzsäure wurde unter Rühren 2,1 ml Brom tropfenweise zugegeben. Nach 4 Std. wurde mit Wasser verdünnt, zunächst mit Petroläther, dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde kurz über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, nachdem sie zuvor mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen worden war. Der Äther wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals destilliert. Sdp.<sub>0,0015</sub> (Luftbad 100°), Ausbeute: 2,40 g (60,7 % d.Th.).

#### Diazoketon aus Pivalinsäurechlorid

24 g Pivalinsäurechlorid (Sdp.<sub>1670</sub> – 71°) wurden mit 500 ml ätherischer Diazomethanlösung, die aus 60 g Nitrosomethylharnstoff bereitet worden war, versetzt. Ausbeute: 22,5 g (94 % d. Th.).

#### 1-Acetoxy-3,3-dimethyl-butanon-(2)

22,5 g 3-Trimethyldiazoacetone wurden auf 250 ml Eisessig getropft und wie früher beschrieben<sup>2)</sup> aufgearbeitet. Sdp.<sub>0,012</sub> 50°. Rf 0,55 in CHCl<sub>3</sub>/HCOOH 85 + 15. Ausbeute 17,2 g (61 % d. Th.). MS (70 eV, 35°): 158 M<sup>+</sup> (3); 101 (19), 85 (21), 57 (100), 43 (82), 41 (56).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 176 – 178° (Äthanol).



Ber.:	C 49,70	H 5,36	N 16,56
Gef.:	C 49,54	H 5,55	N 16,54

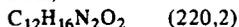
#### Umsetzung von 1-Acetoxy-3,3-dimethyl-butanol(2) mit TTC

1,58 g Kestolester wurden mit 3,5 g TTC und 10 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in 120 ml Methylenchlorid in üblicher Weise umgesetzt. Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat lieferte 600 mg (46 % d. Th., ber. auf Glyoxylsäure). Rf 0,50 in CHCl<sub>3</sub>/HCOOH 85 + 15. Veresterung mit p-Phenylphenacylbromid lieferte kein einheitliches Produkt. Bei der Umkristallisation aus Äthanol/Wasser trat beim Stehen bei Raumtemperatur Gasentwicklung auf und es entstand der entsprechende Trimethylelessigsäureester.

#### Trimethylbrenztraubensäure-phenylhydrazon

Die saure Phase aus dem Ansatz Kestolester-TTC wurde direkt in Äthanol mit Phenylhydrazin umgesetzt. Schmp. 155 – 158° (gelborange Nadeln aus Äthanol).

MS: M<sup>+</sup> 220 (77), 205 (20), 187 (10), 174 (37), 159 (32), 118 (13), 105 (15), 93 (100), 92 (90), 91 (75), 77 (35), 65 (70). m\* = 170,5 (205 → 187), m\* = 136 (187 → 159). – IR (KBr): 1645/cm<sup>-1</sup> (-COOH).



Ber.:	C 65,43	H 7,32	N 12,72	Mol.-Gew. 220,2
Gef.:	C 65,70	H 7,46	N 12,85	Mol.-Gew. 220 (ms)

Ansätze in wässrigem Methanol oder bei inverser Reagenzienzugabe erbrachten keine Veränderungen der Ergebnisse.

#### Umsetzung von 21-Hydroxy-21-methoxy- $\Delta^4$ -pregnen-3,20-dion mit TTC

72 mg Glyoxalhalbacetal nach 1) aus DOC hergestellt, wurden zu einer Lösung von 900 mg TTC und 7 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung zugefügt und unter N<sub>2</sub>-Begasung 2 Std. gerührt. Die Natriumhydrogencarbonatextraktion lieferte 61 mg eines Säuregemisches, in dem durch

CD-Untersuchung 3,6 % Glyoxylsäure festgestellt werden konnten. Eichkurve Abb. 2:  
 21-Carboxy- $\Delta^4$ -pregnen-3,20-dion: (Konzentration 5 mg/10 ml Dioxan)  
 $\Delta^4$ -3-Keto-Gruppe:  $\lambda_{\max} = 3320 \text{ \AA}$ ,  $d = -4,5 \text{ mm}$  ( $\Delta \epsilon = -0,23$ )  
 $C_{20}$ -Keto-Gruppe:  $\lambda_{\max} = 3700 \text{ \AA}$ ,  $d = 15 \text{ mm}$  ( $\Delta \epsilon = +0,83$ )

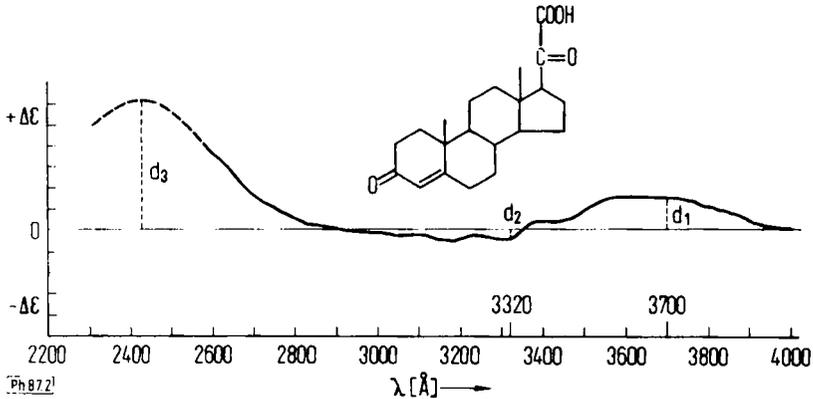


Abb.2: Circulardichrogramm von 21-Carboxy- $\Delta^4$ -pregnen-3,20-dion

Anschrift: Prof. Dr. H. Möhrle, 1 Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Str. 2 + 4

[Ph 87]

R. Neidlein und G. Menche

## Synthese von 3,4- sowie 4-substituierten Uracilen und Thiouracilen

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Karlsruhe  
 (Eingegangen am 14. August 1971)

Die Darstellung von Uracilen bzw. Thiouracilen und ihrer C- sowie N-substituierten Derivate wird beschrieben.

### Synthesis of 3,4- and 4-Substituted Uracils and Sulfa-uracils

The syntheses of uracils and sulfa-uracils and their C- and N-substituted derivatives are described.