

3. Hydrierung von VI zum Tetrahydro-derivat

20 mg (0,09 mMol) VI wurden in 10 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 20 mg PtO₂ unter Normaldruck bei 20° hydriert. In 80 Min. wurden 0,09 mMol H₂ aufgenommen. Nach analoger Aufarbeitung resultierte beim Verjagen des Äthers eine amorphe Substanz, deren DC [basisches Aluminiumoxid (Woelm)/Aceton] 2 Flecke (Rf 0,30 und 0,57) ergab. Das mitgelaufene VI zeigte einen Rf-Wert von 0,45. Alle 3 Substanzen färbten sich mit Dragendorffs Reagens braun-rot.

4. Aromatisierung von VI

97 mg (0,44 mMol) VI wurden in 1 ml Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Natriumhexacyanoferrat(III) in 4,5 ml 7,5proz. Kalilauge versetzt. Die Suspension wurde 16 Std. bei etwa 50° gerührt, nach dem Abkühlen auf 20° erfolgte ein Zusatz von 5 ml 33proz. KOH, worauf mit Äther extrahiert wurde. Es resultierten 87 mg eines prakt. farblosen Öls, das langsam kristallisierte. Die aus Petroläther umkristallisierte Substanz schmolz bei 48—49° (Lit.⁸): 47—48°.

⁸) A. Bischler und D. Barad, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3080 (1892).

Anschrift: Prof. Dr. H. Oelschläger, 6 Frankfurt a. M., Georg-Voigt-Str. 14.

[Ph 415]

B. Unterhalt

Synthese von 4-Pyrazolon-N,N'-dioxiden

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. Februar 1967)

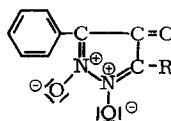
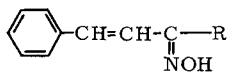
Mehrere ungesättigte Ketoxime wurden mit Salpetersäure bzw. salpetriger Säure umgesetzt. Die Struktur der entstandenen Verbindungen konnte mit Hilfe von Spektren geklärt werden.

α,β -Ungesättigte Ketoxime¹⁾ wie I—IV lassen sich mit verd. Salpetersäure in Gegenwart katalytischer Mengen von Natriumnitrit in die Ketone VI—IX überführen. C. Harries und H. Tietz²⁾ schrieben VI und VII die Struktur VIa bzw. VIIa zu. Die Ketone haben in Äthanol bzw. in Methanol 3 UV-Maxima bei 420, 304 und 256 nm, die sich in Cyclohexan nach 424, 305 und 256,5 nm verschieben, wie für VI gemessen wurde. Diese schwache negative Solvatochromie steht mit ihrer polaren Struktur in Einklang. Im NMR-Spektrum findet man für VI ein Singulett bei 1,9 ppm (3 H) und zwei Multipletts, deren Schwerpunkte bei 7,3 ppm (3 H) und 8,1 ppm (2 H) liegen (Lösungsmittel Deuteriochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard). Das Singulett ist den Methylprotonen, die beiden anderen Signale

¹⁾ Verwendet wurden die Oxim-Gemische aus α - und β -Form.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 330, 241 (1904).

sind den Phenylprotonen zuzuordnen. VIa sollte eine andere Verteilung erkennen lassen.



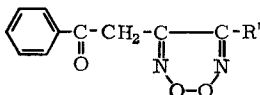
I: R = CH₃

II: R = C₂H₅

III: R = C₃H₇

IV: R = C₄H₉

V: R = C(CH₃)₃



VI: R = CH₃

VII: R = C₂H₅

VIII: R = C₃H₇

IX: R = C₄H₉

X: R = C(CH₃)₃

VIa: R' = H; VIIa: R' = CH₃

Bei der Verwendung von Benzyliden-pinakolon-oxim (V) erhält man bereits bei der Zugabe von salpetriger Säure in Eisessig das Keton X, dessen UV-Maxima mit denen von VI übereinstimmen. Im NMR-Spektrum liegen die entsprechenden Signale bei 1,5 ppm (9 H) und 7,6 bzw. 8,4 ppm (5 H) (Abb. 1).

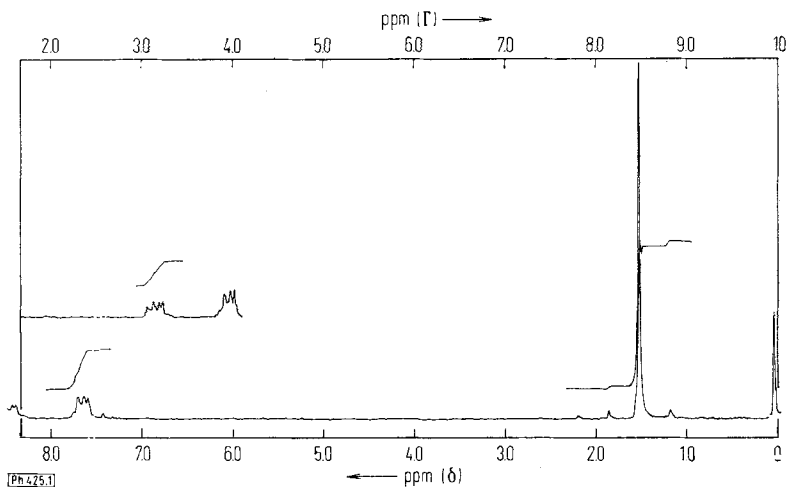
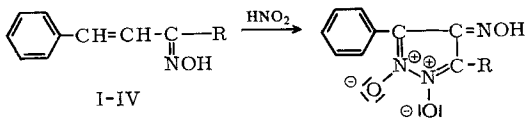


Abb. 1. NMR-Spektrum von X in CDCl₃, TMS als interner Standard, Sweep Offset 1,6 ppm

Setzt man andere ungesättigte Oxime, so auch I—IV, in diese Reaktion ein, so kann man die 5-Ringoxime isolieren, wie das Formelbild zeigen soll:



I-IV

XI: R = CH₃ XIII: R = C₃H₇

XII: R = C₂H₅ XIV: R = C₄H₉

Sie sind gleichfalls hellrot gefärbte kristalline Substanzen, die oberhalb von 200° unter Zersetzung schmelzen. XI und XII konnten bereits von *C. Harries* und *H. Tietz*²⁾ sowohl auf diesem Wege als auch durch Oximierung der zugehörigen Ketone gewonnen werden, ohne daß ihre Struktur richtig erkannt wurde. Ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist gering, ihre UV-Maxima liegen in Äthanol bei 404, 319, 268 und 243 nm. Im IR-Spektrum lassen sich hauptsächlich folgende Banden feststellen: gebundene OH-Valenzschwingung bei 3100—3150 cm⁻¹, Aromatenbanden bei 1450 und 1500 cm⁻¹ sowie neben C=N-Banden im Bereich von 1550—1640 cm⁻¹, evtl. die N-Oxid-Bande bei 1310 bis 1340 cm⁻¹³⁾ und die NO-Streckschwingung der Oximgruppe bei 960—980 cm⁻¹ (Abb. 2).

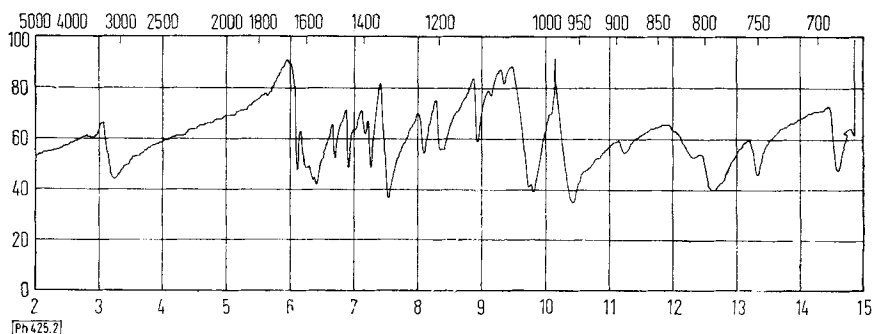
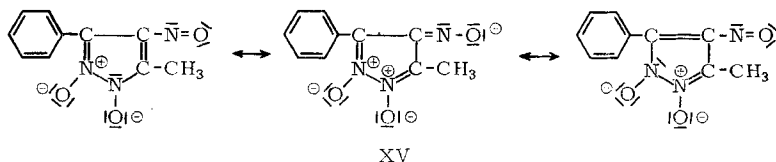


Abb. 2. IR-Spektrum von XI (KBr-Preßling)

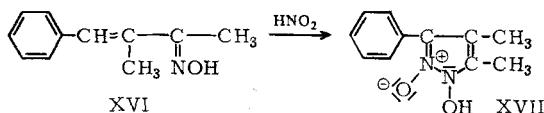
NMR-Spektren konnten wegen der schlechten Löslichkeit der Säuren nur von den Salzen angefertigt werden, die in D₂O mit Tetramethylsilan als externem Standard vermessen wurden. Bei XV erscheinen die Methylprotonen als Singulett bei 2,45 ppm und die Phenylprotonen als Multipletts bei 7,7 bzw. 8,1 ppm.



Ist in den ungesättigten Oximen der zur Oximinogruppe α -ständige Vinylwasserstoff beispielsweise durch CH₃ ersetzt (XVI), so erhält man bei der Nitrosierung 1-Hydroxy-3-phenyl-4,5-dimethyl-pyrazol-2-oxid (XVII), wie kürzlich auch *J. P.*

³⁾ Nach *B. W. Langley, B. Lythgoe* und *L. S. Rayner* [*J. chem. Soc. (London)* 1952, 4191] liegt die symmetrische Streckschwingung der Azoxygruppe bei 1342 cm⁻¹ (für Azoxyethan); *N. E. Boyer, G. M. Czerniak, H. S. Gutowsky* und *H. R. Snyder* [*J. Amer. chem. Soc.* 77, 4238 (1955)] finden bei Furoxanen Banden im Bereich von 1475—1410 und 1360—1300 cm⁻¹.

Freeman und J. J. Gannon⁴⁾ berichten konnten. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung in NaOD/D₂O läßt, wie ich fand, 2 Singulettts bei 1,73 und 2,10 ppm erkennen, die den Methylgruppen zuzuordnen sind, sowie ein Signal bei 7,5 ppm für die Phenylprotonen (TMS als externer Standard).



Die übrigen Befunde stimmen mit den Angaben der Autoren überein.

Anmerkung bei der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Arbeit [H. Kropf und R. Lambeck, Liebigs Ann. Chem. 700, 18 (1966)] wird die von L. Horner, L. Hockenberger und U. Kirmse in Chem. Ber. 84, 290 (1961) für das Oxydationsprodukt des Benzaloxims angenommene Azin-bisoxid-Struktur zugunsten einer Aldoximhydrid-N-oxid-Struktur verlassen. Eine ähnliche Sechsring-Struktur könnte eventuell auch für VI—XIV diskutiert werden. Allerdings stimmen die Signale der Phenylprotonen im NMR-Spektrum von VI (R = CH₃) in allen Einzelheiten mit denen von XVIII (R = C₆H₅) überein. Über weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet soll demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Geräte: Metallblock nach DAB 7 zur Bestimmung der Sofort-Schmp., Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20 und PMQ II zur Aufnahme der UV-Spektren, Perkin-Elmer-Geräte 237 und 021 zur Bestimmung der IR-Spektren, Kernresonanzspektrometer Varian A 60.

Darstellung der Oxime I—V

0,01 Mol ungesättigtes Keton wird mit 1,0 g NH₂OH · HCl und 0,9 g Bariumcarbonat in 20 ml Äthanol über Nacht auf dem siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Abdampfen des Äthanol wird der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und über Calciumchlorid getrocknet. Man destilliert den Äther ab und kristallisiert, evtl. erst nach der Benutzung eines Tontellers, aus verd. Äthanol um. Die anfallenden Isomergemische werden ohne Auftrennung weiterverarbeitet.

IV ist flüssig und wird bei 0,05 Torr aus einem Luftbad von 120—130° destilliert. n_D¹⁹ = 1,5872 λ_{max} = 286 nm (Äthanol). Ausbeute: 3,0 g (75% d. Th.) bei einem Ansatz von 0,02 Mol.

C ₁₃ H ₁₇ NO (203,3)	Ber.: C 76,81	H 8,43	N 6,89
	Gef.: C 77,11	H 8,41	N 6,69

V: Schmp. 104—105°. Ausbeute: 2,3 g (39% d. Th.) bei einem Ansatz von 0,03 Mol; λ_{max} = 281 nm (Äthanol); dc einheitlich.

C ₁₃ H ₁₇ NO (203,3)	Ber.: C 76,81	H 8,43	N 6,89
	Gef.: C 76,71	H 8,47	N 7,18

⁴⁾ J. Heterocyclic Chemistry 3, 544 (1966).

Darstellung der Ketone VI—IX

2,5 g I—IV werden mit 10 ml verd. Salpetersäure (DAB 6) unter Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit 3 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Die auf der Flüssigkeit schwimmende rote Masse wird abgetrennt, mit Äthanol angerieben und aus Äthanol umkristallisiert.

VI: Schmp. 162—163°. Ausbeute: 300 mg (10% d. Th.).

$C_{10}H_8N_2O_3$ (204,2)	Ber.: C 58,82	H 3,95	N 13,72
	Gef.: C 58,66	H 4,06	N 13,49

UV-Messungen: c etwa 10^{-4} Mol/l, beim langwelligsten Max. 10^{-3} Mol/l

Äthanol		Methanol		Cyclohexan	
λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$
420 nm	2,85	419 nm	3,01	424 nm	2,85
304 nm	3,75	303 nm	3,77	305 nm	3,76
256 nm	4,31	256 nm	4,31	256,5 nm	4,31

VII: Schmp. 83—84°. Ausbeute: 100 mg (3% d. Th.).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$ (218,2)	Ber.: C 60,54	H 4,62	N 12,84
	Gef.: C 60,66	H 4,73	N 13,03

VIII: Schmp. 86—87°. Ausbeute: 100 mg (3% d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232,2)	Ber.: C 62,06	H 5,21	N 12,06
	Gef.: C 61,61	H 5,22	N 12,09

IX: Schmp. 71—72°. Ausbeute: 100 mg (3% d. Th.).

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,3)	Ber.: C 63,40	H 5,73	N 11,38
	Gef.: C 63,69	H 5,85	N 10,65

Darstellung von X bzw. XI—XIV

2,0 g Oxim werden in 10 ml Eisessig gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 2,0 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt. Man verdünnt mit etwa 20 ml Wasser, saugt den rötlichen Niederschlag ab und kristallisiert nach dem Trocknen aus Äthanol um. X scheidet sich nach der Zugabe des Natriumnitrits an der Oberfläche als rötliche Flüssigkeit ab. Man versetzt mit Wasser, kühlt, verreibt nach dem Abgießen des Wassers mit Äthanol und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 106—107°. Ausbeute: 400 mg (16% d. Th.).

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,3)	Ber.: C 63,40	H 5,73	N 11,38
	Gef.: C 63,02	H 5,52	N 11,58

UV-Messung: Äthanol $\lambda_{max} = 420$ nm, $\log \epsilon = 2,89$
 $\lambda_{max} = 304$ nm, $\log \epsilon = 3,72$
 $\lambda_{max} = 256$ nm, $\log \epsilon = 4,29$

XI—XIV erhält man als Rohprodukte in Ausbeuten von 1,6—2,1 g. Sie werden aus Äthanol umkristallisiert und fallen je nach Löslichkeit in unterschiedlichen Reinausbeuten an. XI: spontane Zersetzung bei 273—275°

$C_{10}H_9N_3O_3$ (219,2)	Ber.: C 54,79	H 4,14	N 19,17
	Gef.: C 54,23	H 4,25	N 18,91

XII: spontane Zersetzung bei 240°

$C_{11}H_{11}N_3O_3$ (233,2)	Ber.: C 56,65	H 4,75	N 18,02
	Gef.: C 56,52	H 4,64	N 17,40

XIII: spontane Zersetzung bei 240°

$C_{12}H_{13}N_3O_3$ (247,3)	Ber.: C 58,29	H 5,30	N 17,00
	Gef.: C 58,33	H 5,23	N 16,62

XIV: spontane Zersetzung bei 240°

$C_{13}H_{15}N_3O_3$ (261,3)	Ber.: C 59,76	H 5,79	N 16,08
	Gef.: C 59,40	H 5,59	N 15,75

UV-Messungen: Äthanol	IX	λ_{max}	log ϵ	XII	λ_{max}	log ϵ
		404 nm	3,03		404 nm	3,04
		319 nm	3,96		319 nm	3,95
		268 nm	4,15		268 nm	4,14
		243 nm	4,11		244 nm	4,10

Anschrift: Dr. B. Unterhalt, 355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.

[Ph 425]

J. P. Tewari, M. C. Srivastava und K. C. Srivastava*)¹⁾

Analyse des fetten Öles der Samen von *Luffa graveolens*

Aus dem Department of Pharmacology, G. S. V. M. Medical College, Kanpur,
und dem Department of Chemistry*) der Universität in Allahabad (Indien)

(Eingegangen am 2. März 1967)

Die Untersuchung zeigt, daß das fette Öl der Samen von *Luffa graveolens* im Ganzen ebenso zusammengesetzt ist wie das fette Öl anderer Cucurbitaceen-samen. Charakteristisch ist der geringe Anteil an Palmitinsäure (2,8%) und der große Anteil an Stearinsäure (15,3%), Ölsäure (35,1%) und Linolsäure (39,8%).

Die Früchte der Cucurbitacee *Luffa graveolens* werden bei chronischer Bronchitis und anderen Erkrankungen verwendet. Die medizinischen Eigenschaften sind denen von *L. echinata* ähnlich²⁾. Im Hinblick auf die Bedeutung für die Ayurvedische Medizin wurden die Samen von *L. graveolens* systematisch untersucht. Über einige Inhaltsstoffe und die pharmakologische Wirkung des Öles wurde bereits berichtet³⁾; diese Mitteilung betrifft die Zusammensetzung der Fettsäuren des Öles. Das Öl wurde mit äthanolischer Kalilauge verseift, das Säuregemisch isoliert und nach der Methode von *Twitchell*⁴⁾ in feste und flüssige Säuren getrennt. Die Säuren jeder Gruppe wurden methyliert und fraktioniert destilliert. Von jeder Fraktion wurden Jod-, Verseifungs- und Hydroxyl-Zahl bestimmt und die Zusammensetzung

¹⁾ Von der Redaktion ins Deutsche übersetzt.

²⁾ K. R. Kirtikar und B. D. Basu, Indian Medicinal Plants, II, herausgegeben von L. M. Basu, Allahabad 1933.

³⁾ J. P. Tewari, Labder J. Sci. Techn. 2, 154, 207 (1964).

⁴⁾ E. J. Twitchell, Ind. Eng. Chem. 13, 806 (1921).