

17. Umsetzung des Phenyl-isopropyl-äthyl-germaniumbromids mit *d*-Silber-brom-campfersulfonat: 0.3 g des Bromids wurden mit der berechneten Menge des Ag-Salzes in wäßriger Lösung geschüttelt. Es bildete sich kolloides AgBr, das nach Behandlung mit Filtrierschnitzeln sedimentierte. Nach Filtration des Bromsilbers wurde die wäßrige Lösung unter milden Bedingungen eingedampft. Es erschienen schöne, weiße Kristalle vom Zers.-Pkt. 230°. Die optische Bestimmung der gesamten eingedampften Menge ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = +67.69^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 0.885, \text{ 1-dm-Rohr, } \alpha = +0.60^{\circ}\text{)}.$$

Das Salz wurde aus Wasser umkristallisiert. Die primär ausgeschiedenen Kristalle ergaben:

$$[\alpha]_D^{20} = +95.08^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 0.473, \text{ 1-dm-Rohr, } \alpha = +0.45^{\circ}\text{)}.$$

2.71 mg Sbst.: 4.77 mg CO<sub>2</sub>, 1.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>4</sub>BrGeC<sub>11</sub>H<sub>17</sub>. Ber. C 47.41, H 5.85. Gef. C 48.01, H 6.28.

18. Di-*p*-tolyl-germaniumdibromid: 5 g Tetra-*p*-tolyl-germanium wurden mit der entsprechenden Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff 10 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde rektifiziert. Bei 230–233° (13 mm) ging das Dibromid als hellgelbe Flüssigkeit über. Ausbeute 4.1 g.

0.0697 g Sbst. entspr. 3.30 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>GeBr<sub>2</sub>. Ber. Br 38.4. Gef. Br 37.8.

19. Umsetzung des Phenyl-germaniumtrichlorids mit Natrium zu einem Körper der Formel [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]<sub>6</sub>: 0.7 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.GeCl<sub>3</sub> wurden mit einem Überschuß an Natrium in 25 ccm Xylol 8 Stdn. erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot, und das Natrium zerfiel vollkommen. Die Xylol-Lösung wurde abgegossen, der Rückstand mit Benzol extrahiert. Beide Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es hinterblieb ein braunes Öl, aus dem mit Petroläther ein weißer Körper ausfiel. Er wurde im Stickstoffstrom mit Petroläther ausgekocht und dieser in der gleichen Atmosphäre entfernt. Die Substanz ist leicht oxydabel und entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: 0.0855 g Sbst. in 22.45 g Benzol ergaben eine durchschnittliche Depression von 0.021°, woraus sich Molgewicht = 906.8 (Theorie für [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]<sub>6</sub> 897.6) berechnet.

4.570 mg Sbst.: 8.030 mg CO<sub>2</sub>, 1.58 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]. Ber. C 48.13, H 3.34. Gef. C 47.92, H 3.87.

### 381. Kurt Maurer: Die Hydrierung der Kojisäure und ihre Beziehung zu Dismutationsprodukten der Zucker.

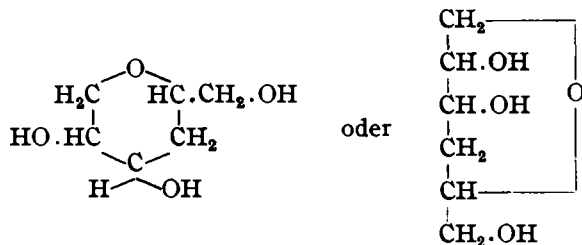
[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1931.)

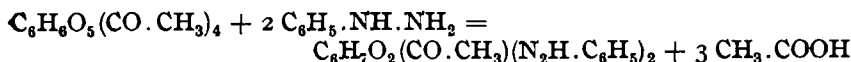
Die Hydrierung des  $\gamma$ -Pyron-Systems mit aktiviertem Wasserstoff ist erstmalig von W. Borsche<sup>1)</sup> durchgeführt und an verschiedenen Beispielen erprobt worden. Es gelingt, bei der katalytischen Reduktion Tetrahydro- und Hexahydroverbindungen zu erfassen, die meist sirupös und im Vakuum destillierbar sind. Verschiedene Derivate kristallisieren sehr gut und dienen zur weiteren Charakterisierung.

<sup>1)</sup> B. 48, 685 [1915], 49, 2544 [1916].

Im vorliegenden Falle wurde die Hydrierung der Kojisäure (2-[Oxy-methyl]-5-oxy- $\gamma$ -pyron) studiert, die bereits 1924 von Nadine Wijkman<sup>2)</sup> durchgeführt worden ist, damals allerdings ohne Kenntnis der zugrunde liegenden Verbindung. Nach Wijkmans Angaben wurden mit kolloidem Platin 6 Atome Wasserstoff aufgenommen und nach Destillation des Sirups eine krystallisierte Substanz erhalten, deren Struktur nicht anzugeben war. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Hydrierungsprodukt folgender Formel:



Mich interessierte besonders die Tetrahydroverbindung der Kojisäure (IV). Sie steht in naher Beziehung zu einer Substanz, die aus dem Tetraacetyl-oxyglucal oder aus Tetraacetyl-oxygalaktal mittels Phenylhydrazins als Osazon erhalten werden kann. M. Bergmann und Zervas<sup>3)</sup>, die die genannte Osazon-Reaktion näher studiert haben, formulieren den Vorgang:



und sprechen der dem Osazon zugrunde liegenden Verbindung mit Vorbehalt Formel III zu. Man sieht leicht, daß ein erstes Reduktionsprodukt dieses Diketons der Tetrahydro-kojisäure (IV) entspricht, und daß aus ihr dasselbe Osazon entstehen muß, wie aus dem Tetraacetyl-oxyglucal. Dies ist tatsächlich der Fall, das Osazon entsteht in reichlicher Menge und krystallisiert ausgezeichnet, die Analyse gibt die geforderten Werte, der einzige Unterschied gegenüber dem aus dem Zucker hergestellten Präparat ist die optische Inaktivität, denn von der inaktiven Kojisäure aus entsteht das Racemat der Verbindung.

Durch diese Reaktion wird die von Bergmann angenommene Konstitution des Diketons gestützt, da durch Yabutas<sup>4)</sup> Untersuchung die Struktur der Kojisäure sichergestellt ist.

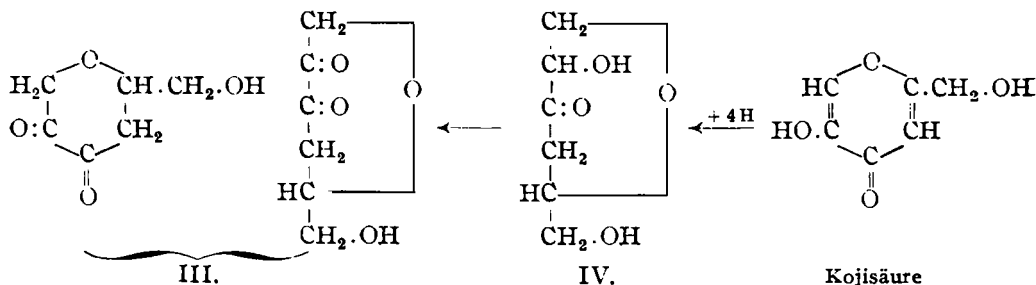
Die zur Osazon-Bildung notwendige Tetrahydro-kojisäure ist bei Anwendung von kolloidem Palladium leicht zu erhalten, die Hydrierung kommt zum Stillstand, wenn 4 Atome Wasserstoff aufgenommen sind. Für die Darstellung der Kojisäure wird eine vereinfachte Vorschrift gegeben, so daß dieses Stoffwechselprodukt verschiedenster Bakterien auch auf rein chemischem Wege leicht zugänglich ist.

Das Studium der verschiedenen Hydrierungsprodukte wird fortgesetzt, um die Dismutationsprodukte der Zucker weiter studieren zu können.

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **132**, 104 [1924].

<sup>3)</sup> B. **64**, 1434 [1931].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 575 [1924].



### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Kojisäure: 5 g Tetraacetyl-oxyglucal werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung unter Eiskühlung trocknes Chlor-Gas eingeleitet. Dann wird im Vakuum rasch eingedampft und der Rückstand in 50 ccm trockenem Äther aufgenommen. Dieser farblosen Lösung werden 2–4 g Natriumbicarbonat allmählich zugesetzt und einige Tropfen Wasser, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufhört. Nach ungefähr 30 Min. wird abgesaugt und das Filtrat ohne Rücksicht auf eine etwa eintretende Krystallisation<sup>5)</sup> im Vakuum zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende Sirup wird mit 20 ccm eines Gemisches von Pyridin und Essigsäure-anhydrid übergossen und nach 12-stdg. Stehen bei 45° im Vakuum eingedampft, zum Schluß unter Zusatz von etwas absol. Alkohol. Der rotbraune Rückstand krystallisiert in einer Kältemischung nach kurzer Zeit und wird mit wenig Alkohol auf eine Nutsche gebracht. Ausbeute an Diacetyl-kojisäure im Mittel 2 g. Die Verseifung geschieht, wie früher beschrieben<sup>6)</sup>, mit alkohol. Ammoniak.

Hydrierung der Kojisäure und Osazon-Bildung: 3 g Kojisäure werden in 75 ccm Wasser gelöst und mit kolloidem Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei übereinstimmend mit dem berechneten Wert 930 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bis auf 20 ccm eingedampft und 3 ccm Phenyl-hydrazin in 10 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach wenigen Stunden hat sich bei Zimmer-Temperatur ein dicker Krystallbrei abgeschieden. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt (4 g) in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, aus dem es in langen Nadeln, die sternförmig zusammensitzen, auskrystallisiert. Das mehrmals umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 160° ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde über konz. Schwefelsäure getrocknet.

2.512 mg, 3.092 mg Sbst.: 6.144, 7.539 mg CO<sub>2</sub>, 1.520, 1.835 mg H<sub>2</sub>O. — 2.884 mg Sbst.: 0.433 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (324.2). Ber. C 66.63, H 6.22, N 17.28.  
Gef. „ 66.71, 66.50, „ 6.77, 6.64, „ 17.35.

In Pyridin löste sich das Osazon leicht, die Lösung ist optisch inaktiv. Auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung krystallisiert die Verbindung in langen Nadeln aus.

<sup>5)</sup> siehe K. Maurer u. W. Petsch, B. 64, 2011 [1931].

<sup>6)</sup> K. Maurer, B. 63, 25 [1930].