

dampfen verbleibende Rückstand liefert beim Umlösen aus Methanol farblose, winzige Blättchen vom Schmp. 132°. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester aus *Cladonia uncialis* zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0421 g Sbst.: 0.0954 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.0494 g Sbst.: 0.2235 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₃H₂₆O₉. Ber. C 61.88, H 5.83, (CH₃O)₆ 34.78.
Gef. „ 61.80, „ 6.03, CH₃O 34.28.

Thamnolsäure.

Die durch Lösen in Essigester von Squamatsäure getrennte Roh-Thamnolsäure wird durch wiederholtes Umlösen aus Aceton gereinigt. Um sie vollständig von der Squamatsäure zu befreien, muß man die Thamnolsäure in das Anil überführen und, wie bei Squamatsäure angegeben, durch Auslaugen mit Aceton von der schwerer löslichen Squamatsäure trennen. Dann wird das Anil in viel Äther gelöst und durch Schütteln mit verd. Salzsäure von Anilin befreit. Die so erhaltene, farblose Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen Thamnolsäure, die durch Umlösen aus Aceton weiter gereinigt wird. Die so gewonnene Säure bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, das gegen 212° unt. Zers. schmilzt. Es ist in Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton und Essigester etwas löslich; in Bicarbonat, Soda und Ätzkalilauge löst es sich mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

5.030 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 0.0613 g Sbst.: 0.0337 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₁₆O₁₁. Ber. C 54.30, H 3.82, CH₃O 7.30.
Gef. „ 54.44, „ 3.80, „ 7.26.

Anil: Gelbe Krystalle vom Schmp. 207° (aus Alkohol).

6.620 mg Sbst.: 14.250 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 0.0642 g Sbst.: 2.3 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₅H₂₁O₁₀N + H₂O. Ber. C 58.47, H 4.40, N 2.7.
Gef. „ 58.70, „ 4.70, „ 3.1.

338. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyridyl-pyrrol-Derivaten (II. Mittel.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

In der früheren Mitteilung¹⁾ haben wir einige Pyrrol-Derivate mit einem α-Pyridyl-Kern in ihrer α- bzw. β-Stellung nach der Knorr'schen Methode kern-synthetisch dargestellt. Bekannterweise besteht diese Pyrrol-Synthese in der Reduktion eines äquimolekularen Gemisches eines Ketons mit aktiver Methylengruppe und eines Isonitroso-ketons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Bei der Durchführung dieser Reaktion begegneten wir folgenden Schwierigkeiten: Erstens vollzieht sich die Reduktion nicht nur an der Isonitrosogruppe, sondern auch an anderen Stellen der beiden Komponenten,

¹⁾ B. 68, 1551 [1935].

wenn sie irgend einen Angriffspunkt besitzen. Zweitens übt bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches das entstandene Zinkacetat einen unangenehmen Einfluß aus. Fällt man z. B. ein basisches Pyrrol aus der essigsäuren Lösung mit Alkali, dann scheidet sich gleichzeitig vorhandenes Zinksalz als Hydroxyd bzw. Carbonat aus; dies kann man nur vermeiden durch vorherige Entfernung der Zink-Ionen mit Schwefelwasserstoff. Diese Schwierigkeiten lassen sich auch vermeiden, wenn man ein Gemisch von α -Amino-*keton* und *Keton* in essigsaurer Lösung kondensiert. Diese Methode ist recht einfach, und die Kondensation vollzieht sich in der gewünschten Richtung, sie bringt jedoch einen anderen Nachteil mit sich: Die α -Amino-*ketone* sind gewöhnlich nur als Hydrochlorid isolierbar; in schwach sauren, sowie in alkalischen Medien kondensieren sie sich mit sich selbst zu den entsprechenden Pyrazin-Derivaten. Außerdem sind diese Hydrochloride allgemein hygroskopisch und lassen sich schwierig reinigen oder abwägen.

Um alle diese Nachteile zu vermeiden, wollten wir durch katalytische Reduktion eines Gemisches von Isonitroso-*keton* und *Keton* in essigsaurer Lösung zum Ziele gelangen. Als Kontrolle wurde zuerst ein Gemisch von Isonitroso-acetessigester und Acetessigester mit Palladium-Kohle in essigsaurer, in neutraler und in alkalischer Lösung katalytisch hydriert; nach der Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff verlief die Reduktion nur noch ganz langsam, worauf sie unterbrochen und das Gemisch einen Tag bei 15—20° stehen gelassen wurde. Nach der Aufarbeitung wurde der 2.4-Dimethyl-pyrrol-3.5-dicarbon säure-diäthylester mit den folgenden Ausbeuten erhalten:

Lösungsmittel:	Roh-ausbeute an Pyrrol:
Eisessig	83%
Essigester	47%
5-proz. Kalilauge ..	67%

Mit dem weniger reaktionsfähigen Diacetyl-monoxim konnten wir den 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester in Eisessig-Lösung mit 41% Ausbeute erhalten.

Außer den verbesserten Ausbeuten besitzt diese Methode noch einige andere Vorteile, und zwar in ihrer einfachen Durchführung, in der Regulierbarkeit des Reduktionsgrades durch Wasserstoff-Aufnahme und in der Reinheit der Präparate; dies wurde durch folgenden Versuch mit Isonitrosocotoyl-essigester genügend bestätigt.

Der Isonitrosocotoyl-essigester, welcher nach der gleichen Methode wie der Isonitroso- α -picoloyl-essigester dargestellt wurde, bildet nadelförmige Krystalle vom Schmp. 152°. Dieser Ester wurde in Gegenwart von Acetessigester bzw. Acetyl-aceton in essigsaurer Lösung katalytisch reduziert. Die Reduktion vollzog sich ziemlich schnell. Nach der Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff wurde das Reaktionsgemisch bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung des Produktes wurden der 2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3.5-dicarbon säure-diäthylester bzw. der 2-Methyl-3-acetyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-5-carbonsäure-äthylester mit den durchschnittlichen Ausbeuten von etwa 80% erhalten. Reduziert man hingegen ein Gemisch von Isonitrosocotoyl-essigester und Acetessigester mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, dann erhält man nur 2 Tropfen Pyrrol-dicarbon säure-ester aus 2 g des Isonitrosocotoyl-essig-

esters. Das Hauptprodukt bei dieser Reduktion ist noch nicht näher untersucht, wahrscheinlich ist es ein Reduktionsprodukt des Isonitroso-nicotoyl-essigesters.

Durch Verseifung und darauffolgende Entcarboxylierung konnten wir die beiden β -Pyridyl-pyrrol-carbonsäure-ester zu den entsprechenden β -Pyridyl-pyrrolen abbauen. Die milde Verseifung des 2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3.5-dicarbonensäure-diäthylesters mit alkohol. Kali führte zu einer Ester-säure, die durch Entcarboxylierung zum entsprechenden Monocarbonsäure-ester abgebaut wurde. Dieser Monocarbonsäure-ester, der bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2-Methyl-4- α -pyridyl-pyrrol ergab, ist wahrscheinlich der 2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester, da bei der analogen Behandlung²⁾ des 2.4-Dimethyl-pyrrol-3.5-dicarbonensäure-diäthylesters die Verseifung nur in dessen α -Stellung erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

Nicotoyl-essigsäure-äthylester, $C_5H_4N.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

Zu einer eis-gekühlten Mischung von 16.2 g Nicotinsäure-äthylester und 18 g Essigester wurden 7.3 g alkohol-freies Natriumäthylat portionsweise hinzugefügt, wobei die Mischung sich erwärmte und gelbbraun verfärbte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch 5 Stdn. im Ölbad digeriert und dann mit Wasser zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit verd. Salzsäure, dann mit Kaliumbiphosphat-Lösung sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde bei 4 mm fraktioniert: Frakt. I, Sdp. 70—85°...4.7 g, Frakt. II, Sdp. 86—93°...2.7 g, Frakt. III, Sdp. 144—146°...6.6 g. Die III. Fraktion färbte sich mit Eisenchlorid rötlich und gab ein nadelförmiges Phenyl-pyrazolon vom Schmp. 188—189°, welches schon R. Clemo und T. Holms³⁾ beschrieben haben.

4.511 mg 1-Phenyl-3-(β -pyridyl)-pyrazolon: 0.720 ccm N (25.5°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O$. Ber. N 17.72. Gef. N 18.07.

Isonitroso-nicotoyl-essigester.

5 g Nicotoyl-essigester wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit Eis-Kochsalz gekühlt und unter Umschütteln mit der konz. Lösung von 2.5 g Natriumnitrit versetzt. Nach einigen Minuten erstarrte die zuerst ausgeschiedene ölige Emulsion krystallinisch. Nach dem Stehenlassen über Nacht im Eis-Schrank wurde das Gemisch mit etwa 10 ccm Wasser verdünnt, die unlösliche Krystallmasse abgesaugt und aus Alkohol umgelöst, wobei nadel-förmige Krystalle vom Schmp. 152° erhalten wurden. Die Ausbeute war fast quantitativ.

2.344 mg Sbst.: 0.249 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 12.6, Gef. N 12.28.

Synthese des 2.4-Dimethyl-pyrrol-3.5-dicarbonensäure-diäthylesters nach der katalytischen Reduktions-Methode.

A) 2.8 g Isonitroso-acetessigester und 2.5 g Acetessigester wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, 0.1 g Palladium-Kohle (40-proz.)

²⁾ W. Küster, Ztschr. physiol. Chem. **121**, 135 ff.; H. Fischer u. B. Walach, B. **58**, 2820 ff. [1925].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 1739.

hinzugefügt und unter Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug etwa 1000 ccm. Das Reduktionsprodukt wurde, nach dem Stehenlassen über Nacht, vom Katalysator abgesaugt und mit viel Wasser verdünnt, wobei sich weiße, nadel-förmige Krystalle abschieden, die abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet wurden. Sie zeigten, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äther, den Schmp. 136° und riefen bei der Mischprobe mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-3.5-dicarbon-säure-diäthylester keine Depression hervor. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

B) 2 g Isonitroso-acetessigester und 1.5 g Acetessigester wurden in 30 ccm Essigester gelöst und mit 0.1 g 40-proz. Palladium-Kohle katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 450 ccm. Das Reduktionsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingengt und die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Nach 1-maligem Umlösen aus Äther schmolzen die Krystalle bei 136° . Die Ausbeute betrug 1.4 g.

C) 1 g Isonitroso-acetessigester, 1 g Acetessigester und 10 ccm 5-proz. Natronlauge wurden mit 0.1 g 40-proz. Palladium-Kohle katalytisch hydriert. Gegen Ende der Reduktion schieden sich schon Krystalle in ziemlicher Menge ab. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug etwa 430 ccm. Das Reduktionsgemisch, welches neben dem Katalysator viele Krystalle enthielt, wurde durch Absaugen getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Äther digeriert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Glaubersalz eingengt, wobei sich Nadeln vom Schmp. 135 — 136° ausschieden. Die Ausbeute betrug 1 g.

Katalytische Reduktion von Diacetyl-monoxim und Acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Diacetyl-monoxim und 4.6 g Acetessigester in 20 ccm Eisessig wurde mit 0.1 g 40-proz. Palladium-Kohle katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 850 ccm. Nach 1 Tage wurde die vom Katalysator abfiltrierte Lösung mit viel Wasser verdünnt, die dabei ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und aus Äther umgelöst. Das Produkt schmolz bei 105° und erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit dem 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester. Die Ausbeute betrug 2.2 g.

2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3.5-dicarbon-säure-diäthylester.

A) Zu einer Lösung von 2 g Isonitroso-nicotoyl-essigester, 2 g Acetessigester und 20 ccm Eisessig wurden unter Eis-Kühlung und Turbinieren 4 g Zinkstaub portionsweise zugesetzt; dann wurde unter weiterem Turbinieren noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reduktionsgemisch wurde mit Wasser digeriert, vom ungelösten Zinkstaub abfiltriert, mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde im Hochvakuum fraktioniert; unter 0.03 mm Druck ging der I. Teil bei 120 — 140° Badtemperatur und der II. Teil bei 210 — 250° über.

Die I. Fraktion, welche den Hauptteil darstellte, färbte sich mit Eisenchlorid tiefrot und gab mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Nadeln vom Schmp. 120 — 121° ; sie wurde jedoch nicht näher untersucht. Die II. Fraktion (nur 2 Tropfen), erstarrte beim Anreiben krystallinisch. Aus Äther-Petroläther prismatische Krystalle vom Schmp. 139 — 140° .

3.628 mg Sbst.: 8.48 ccm CO₂, 2.099 mg H₂O. — 2.440 mg Sbst.: 0.211 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₆H₁₈N₂O₄. Ber. C 63.6, H 5.9, N 9.3.

Gef. „ 63.77, „ 6.47, „ 9.9.

Pikrat: Verwachsene Nadeln aus Essigester, Schmp. 211°.

2.320 mg Sbst.: 0.270 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₆H₁₈N₂O₄, C₆H₅N₃O₇. Ber. N 13.2, Gef. N 13.44.

B) Eine Lösung von 4 g Isonitroso-nicotoyl-essigester und 4 g Acetessigester in 30 ccm Eisessig wurde mit 0.2 g Palladium-Kohle (40-proz.) katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug etwa 900 ccm. Das Reduktionsprodukt wurde, nach 1-tägigem Stehenlassen, vom Katalysator abgesaugt, unter vermindertem Druck auf etwa 10 ccm eingeeengt und stark ammoniakalisch gemacht, wobei die zuerst ölig ausgeschiedene, viscose Masse bald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch Umlösen aus Aceton gewann man prismatische Krystalle vom Schmp. 139°, die sich auch bei der Mischprobe als mit dem 2-Methyl-4-(β-pyridyl)-pyrrol-3.5-dicarbon-säure-diäthylester identisch erwiesen. Die Roh-Ausbeute betrug 4.2 g.

2-Methyl-3-acetyl-4-(β-pyridyl)-pyrrol-5-carbonsäure-äthylester.

Eine Lösung von 4 g Isonitroso-nicotoyl-essigsäure-äthylester und 3.2 g Acetyl-aceton in 30 ccm Eisessig wurde mit 0.2 g Palladium-Kohle (40-proz.) katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug etwa 910 ccm. Nach 2 Tagen wurde das Reduktionsprodukt vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingeeengt und mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Zuerst schied sich dabei eine hochviscose Masse aus, die bald krystallinisch erstarrte. Beim Umlösen aus Aceton-Äther wurden prismatische Krystalle vom Schmp. 131° erhalten. Die Roh-Ausbeute betrug 4.4 g.

3.680 mg Sbst.: 8.987 mg CO₂, 1.963 mg H₂O. — 3.538 mg Sbst.: 0.334 ccm N (25°, 754 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₃. Ber. C 66.2, H 5.9, N 10.3.

Gef. „ 66.60, „ 5.97, „ 10.79.

Pikrat: Gelbe Prismen aus Essigester, Schmp. 204—206°.

3.775 mg Sbst.: 0.469 ccm N (25°, 758 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₃, C₆H₅N₃O₇. Ber. N 13.97. Gef. N 14.20.

Semicarbazon: Kurze Prismen aus Alkohol, Zers.-Pkt. 245°.

3.014 mg Sbst.: 0.549 ccm N (26.5°, 758 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₃: N.NH.CO.NH₂. Ber. N 21.26. Gef. N 20.7.

Perchlorat: Prismen aus Essigester, Schmp. 135—136°.

5.303 mg Sbst.: 0.388 ccm N (26.5°, 758 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₃, HClO₄. Ber. N 7.52. Gef. N 8.29.

2-Methyl-3-acetyl-4-(β-pyridyl)-pyrrol-5-carbonsäure: 0.4 g Ester wurden in 40 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 3 Stdn. wurde die Lösung zur Trockne verdampft, in wenig Wasser aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert, mit Kaliumbiphosphat sauer gemacht und die dabei ausgeschiedene Krystallmasse aus Methanol umgelöst. Farblose Prismen vom Zers.-Pkt. 239°; leicht löslich in Alkalien, sowie in Mineralsäuren.

3.402 mg Sbst.: 8.064 mg CO₂, 1.447 mg H₂O. — 3.075 mg Sbst.: 0.314 ccm N (27.5°, 758 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₃. Ber. C 63.9, H 4.9, N 11.6.

Gef. „ 64.64, „ 4.76, „ 11.42.

2-Methyl-3-acetyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol: Die Säure wurde zuerst in einem Claisenschen Kolben unter Stickstoff-Zuleitung im Metallbade auf etwa 250° erhitzt und nach dem Aufhören der Blasen-Entwicklung im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil ging unter 0.003 mm Druck bei einer Badtemperatur von 220—240° über. Das ölige Destillat erstarrte sogleich; beim Umlösen aus Aceton wurden Prismen vom Schmp. 142—144° erhalten. Sie gaben die rote Ehrlichsche Reaktion.

3.849 mg Sbst.: 10.161 mg CO₂, 1.983 mg H₂O. — 3.728 mg Sbst.: 0.470 ccm N (26°, 757 mm).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 72.00, H 5.77, N 14.0.

Gef. „ 72.00, „ 6.00, „ 14.35.

Perchlorat: Feine Nadeln, Schmp. 198°.

Pikrat: Prismen aus Essigester, Zers.-Pkt. 229—230°.

2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester.

4 g des Dicarbonsäure-diäthylesters wurden in 100 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbade 3 Stdn. erwärmt und dann durch Luft-Einblasen der Alkohol abgetrieben. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit Kaliumbiphosphat sauer gemacht; die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Roh-Ausbeute betrug 2.5 g. Diese Krystalle wurden in einem Claisenschen Kolben in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 210° erhitzt und nach dem Aufhören der Blasen-Entwicklung im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil ging unter 0.015 mm Druck bei 210—220° Badtemperatur als gelbes Öl über, das sich beim Umlösen aus Aceton in farblose Prismen vom Schmp. 126—127° verwandelte. Die Ehrlichsche Probe fiel positiv aus.

4.733 mg Sbst.: 11.794 mg CO₂, 2.783 mg H₂O. — 3.540 mg Sbst.: 0.309 ccm N (28°, 758 mm).

C₁₃H₁₄N₂O₂. Ber. C 67.8, H 6.1, N 12.2.

Gef. „ 67.96, „ 6.58, „ 12.21.

Pikrat: Feine Nadeln, Schmp. 192—193°.

Perchlorat: Nadeln, Schmp. 167°.

2.132 mg Sbst.: 0.157 ccm N (28°, 758 mm).

C₁₃H₁₄N₂O₂, HClO₄. Ber. N 8.48. Gef. N 8.20.

2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol.

Eine Lösung von 0.5 g 2-Methyl-4-(β -pyridyl)-pyrrol-3-carbonsäure-ester in 6 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumbiphosphat sauer gemacht und die ausgeschiedene Krystallmasse durch Absaugen gesammelt. Die Krystalle wurden dann in 2 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei sie sich unter lebhafter Blasen-Entwicklung lösten. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung mit 10-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert, wobei der Hauptteil unter 0.1 mm Druck bei 230—250° Badtemperatur überging. Das Destillat erstarrte sogleich krystallinisch und gab beim Umlösen aus Aceton-Äther prismatische Nadeln vom Schmp. 166—167°. Die Krystalle zeigten die Ehrlichsche Farbenreaktion und färbten sich an der Luft allmählich rötlich.

3.530 mg Sbst.: 9.817 mg CO₂, 1.932 mg H₂O. — 2.113 mg Sbst.: 0.328 ccm N (25.5°, 760 mm).

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 76.1, H 6.3, N 17.7.
Gef. „ 75.86, „ 6.13, „ 17.40.

Pikrat: Orange Prismen aus Essigester, Zers.-Pkt. 194°.
Perchlorat: Nadeln aus Aceton-Äther, Zers.-Pkt. 202°.

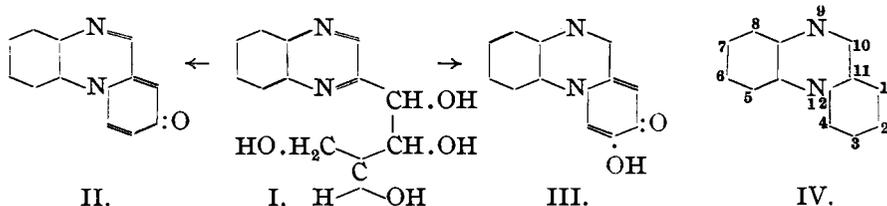
Für die freundliche Leitung von Hrn. Prof. H. Kondo und die Unterstützung der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften sind wir zu Dank verpflichtet.

339. Kurt Maurer, Bruno Schiedt und Hans Schroeter: Über die Verwendung von Kohlenhydraten zur Synthese neuer Heterocyklen¹⁾: Glucazidon, Oxy-glucazidon und ihr chemisches Verhalten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]
(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Bekanntlich führt die Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Glucose oder Fructose zum Tetraoxybutyl-chinoxalin (I). In dieser von Peter Griess zuerst beschriebenen Verbindung ist der Zucker so fest gebunden, daß der Tetraoxybutyl-Rest ohne Zerstörung des ganzen Moleküls weiter umgewandelt werden kann. Damit ist es möglich geworden, den Zucker einer neuen synthetischen Verwendung zuzuführen. Behandelt man nämlich das Tetraoxybutyl-chinoxalin mit konz. Schwefelsäure oder alkohol. Salzsäure, so tritt unter Wasser-Abspaltung ein Ringschluß ein, der zu einem neuen heterocyclischen System führt. Es vereinigt in sich, wie die Formel II zeigt, den Chinoxalin- und den γ -Pyridon-Ring. Wir schlagen für diese Verbindung die Bezeichnung „Glucazidon“ vor, die an die Genese und den Stickstoffgehalt der Substanz erinnert.

Neben diesem Hauptprodukt bildet sich beim Ringschluß ein Nebenprodukt, das nach folgender Gleichung entsteht: C₁₂H₁₄O₄N₂ — 2 H₂O — 2 H = C₁₂H₈O₂N₂. Es erwies sich, wie weiter unten begründet wird, als 3-Oxyglucazidon der Formel III und ist durch die phenolische Hydroxylgruppe orangefarbig und alkali-löslich. Über die Bezifferung des Ringsystems orientiert die Formel IV.



Es wurde nun in Erweiterung der früheren Angaben gefunden, daß der oben formulierte Ringschluß ganz allgemein mit Säuren durchführbar ist,

¹⁾ s. Maurer u. Schiedt, B. 67, 1980 [1934].