

337. Alexander Müller und Ilona Varga: Die oxydative Spaltung der Polyoxy-Seitenketten in den Zucker-Kondensationsprodukten des Acetessigesters und des *o*-Phenylendiamins.

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest u. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut Tihany.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1939.)

Die Verminderung oder Hinderung der Entstehung von Acetonkörpern bei Hungernden oder Diabetikern durch Traubenzuckerabgabe, die sog. Antiketogenese, macht es wahrscheinlich, daß im Organismus aus Zuckern Verbindungen mit Acetonkörpern entstehen¹⁾. Nach Shaffers Befunden und Berechnungen vermag ein Mol. Traubenzucker eine solche Menge Acetonkörper zu binden bzw. zu zerstören, die ungefähr zwei Mol. Ketosäuren entsprechen würde²⁾. Als Modell solcher Verbindungen stellte West aus Acetessigesters und *d*-Glucose ein schön kristallisiertes, säureempfindliches Produkt dar³⁾, dem nach F. Garcia González⁴⁾, die Struktur eines 2-Methyl-5-(*d*-arabo-tetraoxybutyl)-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (I) zukommt. Diese Verbindung nimmt Brom auf, reduziert neutrale Permanganatlösung, ist aber indifferent gegen Fehlingsche Lösung und wird auch von Phenylhydrazin nicht verändert. Ihre Reaktionsfähigkeit schien nicht so gesteigert zu sein, daß man hieraus auf eine ihr zukommende besondere Rolle bei der Antiketogenese hätte schließen können. Zwar gelang es West⁵⁾, die Verbindung mit QuecksilberII-sulfat oder Benzopersäure in leicht veränderliche Produkte zu verwandeln und damit ihre leichte Oxydierbarkeit zu beweisen. Die gewonnenen Produkte waren jedoch keine näher charakterisierten und wahrscheinlich auch nicht ganz einheitliche, harzige Substanzen.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat oder alkalischem Wasserstoff-superoxyd führt zu 2-Methyl-furan-dicarbonensäure-(3.5) (III)⁴⁾. Über den Reaktionsmechanismus, vor allem über die Frage, ob dieser in einem stufenweisen Abbau oder einer Spaltung der Tetraoxybutyl-Seitenkette besteht, geben diese Oxydationsweisen so gut wie keine Auskunft.

Wir finden nun, daß der Methyl-tetraoxybutyl-furan-carbonsäureester unter verhältnismäßig milden Bedingungen zu wohldefinierbaren Produkten oxydiert werden kann. Schon die Bromaufnahme beruht auf einer Oxydation, denn die Verbindung wird gegen Brom beständig, wenn die Hydroxyle mit Acylgruppen blockiert werden.

Wird die Verbindung mit nur etwas mehr als einem Mol. Blei IV-acetat oxydiert, so entsteht in guter Ausbeute ein optisch inaktiver 2-Methyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (II). Unter den Reaktionsprodukten kann *d*-Glycerinaldehyd (IV) und Glykolaldehyd (VIII) nachgewiesen werden. Die Seitenkette ist also gespalten und die Spaltung ist hauptsächlich zwischen den *trans*-stelligen Hydroxylen 3 und 4 der ursprünglichen Zucker-Kohlenstoffkette eingetreten. Die Gegenwart von Glykolaldehyd, selbst bei einem starken Unterschuß des Oxydationsmittels im Reaktionsgemisch, weist darauf hin, daß neben der C3-C4-Spaltung auch

¹⁾ P. A. Shaffer, Journ. biol. Chem. **47**, 433, 449 [1921]; **49**, 143 [1921]; P. A. Shaffer u. T. E. Friedemann, Journ. biol. Chem. **61**, 585 [1924].

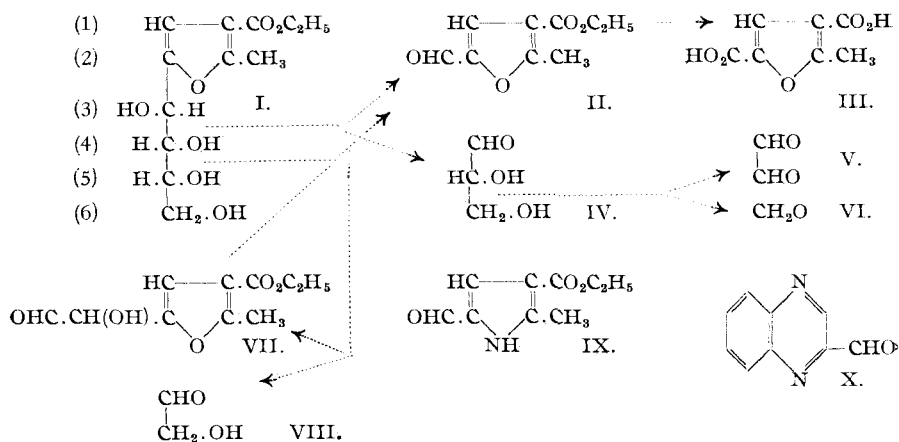
²⁾ P. A. Shaffer, Journ. biol. Chem. **54**, 399 [1922].

³⁾ Journ. biol. Chem. **74**, 561 [1927].

⁴⁾ An. Soc. españ. Fisica Quim. **32**, 815 [1934].

⁵⁾ C. V. Moore, R. J. Erlanger u. E. S. West, Journ. biol. Chem. **113**, 43 [1936].

eine C4-C5-Spaltung stattfindet. Die Hauptreaktion muß jedenfalls die C3-C4-Spaltung sein, denn schon ein Mol. BleiIV-acetat wandelt die Tetraoxybutyl-Verbindung restlos um, während die C4-C5-Spaltung einen Mehrverbrauch des Oxydationsmittels verursacht, da der dort entstehende, nicht isolierte α -Oxyaldehyd (VII), unter Verbrauch eines zweiten Mol. BleiIV-acetats, sicherlich schneller zu dem allein vorgefundenen Methyl-formylfuran-carbonsäureester (II) weiteroxydiert werden wird, als die Tetraoxybutyl-Verbindung (I) selbst⁶). Bei Verwendung von überschüssigem Oxydationsmittel entsteht auch Glyoxal (V), dessen Bildung durch Weiteroxydation von *d*-Glycerinaldehyd zwanglos erklärlich ist.



Die Struktur des Furan-Spaltstücks (II) ergibt sich aus seiner optischen Inaktivität, wie auch aus seiner Reaktion mit Phenylhydrazin, bei welcher kein Osazon, sondern nur ein Hydrazon entsteht, ferner aus seiner Überführung in die 2-Methyl-furan-dicarbonsäure-(3.5) (III) von Garcia González⁴).

Die durch Hydrierung des Methyl-tetraoxybutyl-furan-carbonsäureesters gewonnenen Produkte (über welche später berichtet wird), wie auch das von West als „Anhydro-glucose-cycloacetessigsäure“ beschriebene Umwandlungsprodukt³), ergeben bei der BleiIV-acetat-Oxydation keine Furan-Abkömmlinge. Garcia González vermutet in der letzteren Verbindung ein durch Umlagerung entstandenes Dihydropyran-Derivat⁴).

Die beschriebene oxydative Spaltung ist jedoch nicht auf die oben genannte Verbindung beschränkt. Auch ihr Stickstoff-Isologe, der aus *d*-Glucosamin und Acetessigester erhaltlich⁴) 2-Methyl-5-(*d*-arabo-tetraoxybutyl)-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester⁷) erleidet bei BleiIV-acetat-Oxydation die gleiche Spaltung. Hier wurde allerdings das Schicksal der Seitenkette nicht verfolgt, sondern nur die gute Ausbeute an 2-Methyl-5-formyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (IX) als Beweis für die C3-C4-Spaltung, als Hauptreaktion, angesehen. Auf die Struktur der gewonnenen Pyrrol-Verbindung wurde aus ihrer optischen Inaktivität und ihrer Zusammensetzung geschlossen. Von ihrer Überführung in die 2-Methyl-

⁶) Vergl. W. S. McClenahan u. R. C. Hockett, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2061 [1938].

⁷) F. Garcia González, An. Soc. españ. Física Quím. **33**, 566 [1935].

pyrrol-carbonsäure-(3)⁸⁾ wurde, aus Mangel an Material, einstweilen abgesehen.

Auch das aus *o*-Phenylendiamin und Glucose⁹⁾, Mannose oder Fructose¹⁰⁾ erhältliche 2-(*d-arabo*-Tetraoxybutyl)-chinoxalin, dessen C3-C4-Spaltung unter Einwirkung von Phenylhydrazin vor einiger Zeit von H. Ohle nachgewiesen wurde¹⁰⁾, erleidet durch BleiIV-acetat die gleiche Spaltung und es entsteht Chinoxalin-2-aldehyd (X). Werden dagegen die aus *o*-Phenylendiamin mit Galaktose, Arabinose usw.⁹⁾ erhältlichen, die Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden Benzimidazol-Derivate¹⁰⁾ der gleichen Oxydation unterworfen, so verläuft die Reaktion in anderer Richtung: es ließ sich aus dem Reaktionsgemisch kein Formyl-benzimidazol isolieren.

Das Ergebnis obiger BleiIV-acetat-Oxydationen ist insofern unerwartet, als nicht vorauszusehen war, daß die Oxydation bei C3-C4 der Zuckerkomponente eingreift und eher eine Spaltung zwischen C5-C6 zu erwarten war. Die Schmidtsche Regel¹¹⁾ erfordert allerdings geschwächten Bindungszustand in der Zucker-Kohlenstoffkette zwischen C3-C4, wenn zwischen C1-C2 eine doppelte (bzw. aromatische) Bindung liegt¹²⁾. Eine ähnliche Schwächung zwischen C2-C3 ließ sich bei den Benzimidazol-Derivaten, wenigstens vorläufig, nicht nachweisen.

Die Spaltung der Polyoxy-Seitenketten dürfte auch vom physiologisch-chemischen Standpunkt aus von gewisser Bedeutung sein.

Die Untersuchung wird nach mehreren Richtungen weitergeführt.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-5-(*d-arabo*-tetraoxybutyl)-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (I).

12 g *d*-Mannose, 5 g geschmolzenes und fein gepulvertes Zinkchlorid, 6 ccm Acetessigester und 6 ccm Alkohol werden vermischt und auf dem Wasserbade unter ständigem Rühren bis zur klaren Lösung erhitzt (etwa 10 Min.). Dann werden 30 ccm Wasser zugegeben und die ausgeschiedenen Krystalle, nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank, abgesaugt und aus Wasser, dann aus Alkohol umgelöst. Ausb. 3.5 g. Schmp. 147°. Der Misch-Schmp. mit dem Produkt der Glucose-Acetessigester-Kondensation (Schmp. 147°; $[\alpha]_D$: — 19.0° in Methanol³⁾) zeigt keine Depression.

5.240 mg Sbst.: 5.64 ccm 0.02-*n*. Na₂S₂O₃.

C₁₂H₁₈O₇ (274.1). Ber. OC₂H₅ 16.4. Gef. OC₂H₅ 16.2.

$[\alpha]_D^{20}$: (—0.45° × 10): (1 × 0.2512) = —17.9° (Methanol).

1.0012 g Sbst. verbrauchen 3.65 g BleiIV-acetat, entspr. 2.2 Atomen Sauerstoff pro Mol. Die Verbindung reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht. Neutrale Kaliumpermanganatlösung, wie auch Lösungen von Brom in Wasser oder Chloroform werden rasch entfärbt.

Bei der Kondensation von Acetessigester mit *d*-Fructose wird die Verbindung nicht erhalten. Auch mit *d*-Galaktose kondensiert sich Acetessigester nicht in obigem Sinne.

⁸⁾ E. Benary, B. **44**, 493 [1911].

⁹⁾ P. Grieb u. G. Harrow, B. **20**, 2205 [1887].

¹⁰⁾ B. **67**, 155 [1934]. Isoliert wurde das 3-Oxy-chinoxalin-2-aldehyd-phenylhydrazon aus 3-Oxy-2-tetraoxybutyl-chinoxalin.

¹¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: E. Hückel, Die Spaltungsregel von O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **43**, 827 [1937].

¹²⁾ O. Schmidt, B. **68**, 60, 795 [1935]. Vergl. C. Neuberg, B. **68**, 505 [1935].

2-Methyl-5-tetraacetoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester: Die obige Verbindung wird mit 0.5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Das ausfallende Öl krystallisiert bald völlig durch und wird aus Alkohol einmal umgelöst. Aush. fast theoretisch. Schmp. 84⁰).

Die Verbindung entfärbt neutrale Permanganatlösung langsam. Brom in Chloroform oder BleiIV-acetat wird nicht verbraucht. Durch katalytische Desacetylierung mit Spuren von Natriummethylat (bei -5--8⁰)¹³⁾ wird die Ausgangssubstanz I zurückgewonnen, Schmp. und Misch-Schmp. 147⁰.

2-Methyl-5-tetrabenzoyloxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester: 10 g 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-3-carbonsäure-(3)-äthylester werden mit 100 ccm absol. Pyridin übergossen und mit 40 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung versetzt. Nach 6-stdg. Stehenlassen wird Wasser zugesetzt, das ausgefallene Öl in Essigester aufgenommen und durch Zugabe von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Lange, farblose Nadeln, die aus Essigester-Alkohol nochmals umgelöst werden. Aush. 18 g (72% d. Th.). Schmp. 107--110⁰.

3.880, 4.085 mg Sbst.: 9.893, 10.411 mg CO₂, 1.884, 1.918 mg H₂O.

C₄₀H₃₄O₁₁ (690.3). Ber. C 69.5, H 5.0. Gef. C 69.5, 69.5, H 5.4, 5.2.

$[\alpha]_D^{25}$: (-0.244° × 10): (1 × 0.2568) = -9.5° (Chloroform).

Die Verbindung entfärbt Brom in Chloroform nicht und wird auch von Kaliumpermanganat in Eisessig nur sehr langsam angegriffen. BleiIV-acetat wirkt nicht ein.

Oxydation des 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylesters mit BleiIV-acetat.

10.5 g 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester werden in 75 ccm trockenem Benzol und 25 ccm Eisessig suspendiert und unter Rühren und Eiswasser-Außenkühlung in etwa 60 Min. mit 20.0 g BleiIV-acetat (Reinheitsgrad: 99.7%, von weniger reinen Präparaten mit mehr, entsprechend 1.2 Atomen Sauerstoff pro Mol.) versetzt. Die entstehende Lösung wird bis zum Verschwinden des aktiven Sauerstoffs weitergerührt, dann von etwas Bleidioxid abfiltriert und mit 100 + 20 ccm Wasser ausgezogen.

Die wäbr. Schicht wird¹⁴⁾ zur Entfernung der Essigsäure im Vak., unter Zutropfen von 500 ccm Wasser, auf etwa 80 ccm eingedampft (Badtemperatur: 40⁰), das Blei mit 5-proz. Schwefelsäure genau gefällt und das blei-freie Filtrat, nach Einengen auf etwa 60 ccm, mit 2 g Dimedon (5.5-Dimethyl-cyclohexandion), gelöst in 10 ccm Alkohol, versetzt. Der beim Stehenlassen ausfallende krystalline Niederschlag wird nach 48 Stdn. abgesaugt (0.9 g) und durch Krystallisation aus Alkohol in eine schwerer und eine leichter lösliche Fraktion zerlegt.

Die schwerer lösliche Fraktion krystallisiert in sechseckigen Täfelchen, die, aus Alkohol nochmals umgelöst, bei 225--227⁰ zu einer gelben Schmelze zerfließen. Die Substanz erwies sich auf Grund ihrer optischen Inaktivität und ihres Mol.-Gew. (11.5 mg Sbst. in 201.6 mg Campher: Δ 9.0⁰, gef. Mol.-Gewonnen: 308), als die Dimedon-Verbindung des Glykolaldehyds (D. Vorländer¹⁵⁾: Schmp. 227⁰, unter Gelbfärbung, Mol.-Gew. ber. für C₁₈H₂₄O₄: 304). Gewonnen: 400 mg.

¹³⁾ G. Zemplén u. E. Pacsu, B. **62**, 1613 [1929].

¹⁴⁾ Vergl. P. Karrer u. K. Pfäehler, Helv. chim. Acta **17**, 363, 766 [1934].

¹⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241 [1929].

Aus den Mutterlaugen der vorangehenden Verbindung scheidet sich, nach Verdünnung mit wenig Wasser, die leichter lösliche Fraktion in feinen Nadelchen aus und wird aus 50-proz. Alkohol 2-mal umgelöst. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 197—198° und $[\alpha]_D: +195.9^{\circ}$ (in Alkohol): Dimedon-Verbindung des *d*-Glycerinaldehyds (H. O. L. Fischer u. E. Baer¹⁶): Schmp. 199—201°, $[\alpha]_D: +197.5^{\circ}$ (in Alkohol). Erhalten: 400 mg.

Die mit Wasser ausgezogene und mit Chlorcalcium getrocknete Benzol-Schicht wird im Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt rasch zu fast farblosen Blättern des Methyl-formyl-furan-carbonsäureesters (s. u.); gewonnen: 5.5 g, d. s. 79% d. Theorie.

Überschuß an BleiIV-acetat: 5.5 g 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-ester werden in 80 ccm trockenem Benzol und 20 ccm Eisessig mit 18.2 g BleiIV-acetat (entsprechend 2 Mol. pro 1 Mol. Tetraoxybutyl-Verbindung) in der angegebenen Weise oxydiert. Nach der Aufarbeitung werden aus der Benzol-Schicht 3.6 g Methyl-formyl-furan-carbonsäureester (Ausb. theoretisch), aus dem wäbr. Extrakt 0.2 g Glykolaldehyd-Dimedon-Verbindung und 0.2 g optisch inaktive Glyoxal-Dimedon-Verbindung (farblose, lange Nadeln vom Schmp. 185—186° (Vorländer¹⁵): Schmp. 186°) gewonnen.

Unterschuß an BleiIV-acetat: 23.7 g 2-Methyl-5-tetraoxybutyl-furan-carbonsäure-(3)-ester werden in 120 ccm trockenem Benzol und 30 ccm Eisessig mit 21.2 g BleiIV-acetat oxydiert. Nach Verschwinden des aktiven Sauerstoffs wird der unveränderte Anteil der Ausgangsverbindung abgesaugt; mit Aceton gewaschen, getrocknet und zurückgewogen (12.8 g). Der Schwund an Oxydationsmittel beträgt 1.1 Mol. pro Mol. oxydierte Tetraoxybutyl-Verbindung. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 7.2 g Methyl-formyl-furan-carbonsäureester (Ausb. 98.5% d. Th.), 0.6 g Dimedon-Verbindung des *d*-Glycerinaldehyds und 0.4 g Dimedon-Verbindung des Glykolaldehyds isoliert.

2-Methyl-5-formyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (II).

Das aus der Benzol-Schicht der oben angeführten Oxydationen erhaltene Furanaldehyd-Derivat schmilzt bei 56°, ist optisch inaktiv, reduziert Fehlingsche Lösung bei Raumtemperatur und gibt mit Natriumbisulfit eine kristalline Additionsverbindung. Seine Reinigung zur Analyse erfolgt durch Lösen in der bei Raumtemperatur bequem ausreichenden Menge Eisessig, wenn nötig Klären der Lösung mit Tierkohle und tropfenweisen Zusatz von Wasser: lange, farblose, dünne Nadeln. Der Schmelzpunkt bleibt unverändert. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4.115 mg Sbst.: 8.900 mg CO₂, 2.096 mg H₂O. — 3.444 mg Sbst.: 5.61 ccm 0.02-*n*. Na₂S₂O₃.
C₉H₁₀O₄ (182.1). Ber. C 59.4, H 5.5, OC₂H₅ 24.8. Gef. C 59.0, H 5.7, OC₂H₅ 24.4.

Die Natriumbisulfit-Additionsverbindung entsteht in farblosen Plättchen, wenn die ätherische Lösung der obigen Verbindung mit

¹⁶) Helv. chim. Acta 17, 622 [1934].

40-proz. Natriumbisulfidlösung geschüttelt wird. Die Verbindung ist recht haltbar, färbt sich aber doch nach längerer Zeit gelb. Der Aldehyd läßt sich daraus durch Behandlung mit stark verd. Sodalösung regenerieren.

Phenylhydrazon: 2.7 g des Aldehyds werden in einem Gemisch von 6 ccm Eisessig, 2 ccm 50-proz. Alkohol und 1.4 ccm Phenylhydrazin bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die entstehende Krystallmasse (3.3 g) wird aus Äther-Petroläther mehrmals umkrystallisiert. Blaßgelbe Plättchen, Schmp. 100°.

6.716 mg Sbst.: 0.632 ccm N₂ (751 mm, 20°).

C₁₃H₁₆O₃N₂ (272.1). Ber. N 10.3. Gef. N 10.6.

Semicarbazon: 1 g des Aldehyds wird in 5 ccm Alkohol gelöst, mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 2 g kryst. Natriumacetat versetzt, nach einigen Stdn. mit Wasser gefällt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert: 0.9 g farblose Plättchen vom Schmp. 223°.

2.166 mg Sbst.: 0.361 ccm N₂ (747 mm, 24°).

C₁₀H₁₃O₄N₃ (239.15). Ber. N 17.6. Gef. N 18.3.

Dimedon-Verbindung: 1 g des Aldehyds wird mit 1 g Dimedon in 6 ccm Alkohol rückfließend gekocht, dann mit 10 ccm Wasser gefällt und aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Die gewonnenen Nadeln sind schwach gelb, fast farblos, ihre Lösungen gelb. Schmp. 183—184°.

2-Methyl-furan-dicarbonssäure-(3.5) (III).

3 g des Aldehyds werden mit 7 g Silberoxyd und 1.2 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser 40 Min. unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt, filtriert und mit verd. Salpetersäure angesäuert¹⁷⁾. Die Dicarbonssäure krystallisiert beim Stehenlassen in kleinen Rosetten. Ausb. 1.5 g. Die Verbindung wird aus 100 ccm heißem Wasser umgelöst. Schmp. 272—274⁰⁴⁾. Sie wird durch langsames Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in etwa 20-proz. Ausbeute zu 2-Methyl-furan-carbonsäure-(3) decarboxyliert⁴⁾.

2-Methyl-5-formyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (IX).

2-Methyl-5-(*d-arabo*-tetraoxybutyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester wurde nach García González⁴⁾ hergestellt, indem 25 g *d*-Glucosaminhydrochlorid mit 6.1 g wasserfreiem Natriumcarbonat in etwa 50 ccm Wasser gelöst, dann mit 25 ccm Acetessigester und so viel Aceton versetzt wurden, bis die Lösung eben homogen blieb. Nach 4 Tagen wurde die Lösung im Vak. eingedampft und der krystalline Rückstand aus Wasser umkrystallisiert (Tierkohle). Gewonnen: 10.8 g. Schmp. nach 2-maligem Um-lösen aus Wasser 148--150° (García González gibt 141° an⁴⁾). Die Verbindung verfärbt die heiße Fehlingsche Lösung, Kupfer I-oxyd-Abscheidung erfolgt nur in Spuren.

$[\alpha]_D^{25}$: $(-0.43 \times 10) : (1 \times 0.1772) = -24.1^\circ$ (Methanol).

5.4 g dieser Verbindung (0.02 Mol.) werden in 150 ccm trockenem Benzol suspendiert und in kleinen Anteilen mit 9.4 g Blei IV-acetat (0.02 Mol. + 5%) versetzt. Die Oxydation erfolgt zunächst unter Kühlung mit Eiswasser, später wird sie durch Erwärmen auf etwa 35° zu Ende geführt. Das ausgefallene Blei II-acetat wird, nach Stehenlassen über Nacht, abgesaugt, die Benzol-Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. eingedampft. Der krystalline Rückstand (2.2 g) wird aus wäßr. Aceton umkrystallisiert. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln. Schmp.

¹⁷⁾ Vergl. H. B. Hill u. H. E. Sawyer, B. 27, 1569 [1894]; Journ. Amer. chem. Soc. 20, 169 [1898].

132—133⁰. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung bei Raumtemperatur. Sie ist optisch inaktiv.

4.519 mg Sbst.: 9.860 mg CO₂, 2.595 mg H₂O. — 6.649 mg Sbst.: 0.460 ccm N₂ (761 mm, 21⁰). — 4.414 mg Sbst.: 6.89 ccm 0.02-n. Na₂S₂O₃.

C₉H₁₁O₃N (181.15). Ber. C 59.8, H 6.1, N 7.7, OC₂H₅ 24.9.
Gef. „ 59.5, „ 6.4, „ 7.8, „ 22.9.

Semicarbazon: Farblose Nadelchen. Schmelzpunkt der aus Alkohol 2-mal umgelösten Verbindung: 251⁰.

5.191 mg Sbst.: 9.548 mg CO₂, 2.635 mg H₂O. — 2.103 mg Sbst.: 0.445 ccm N₂ (752 mm, 24⁰).

C₁₀H₁₄O₃N₄ (238.0). Ber. C 50.5, H 5.9, N 23.6. Gef. C 50.2, H 5.7, N 23.5.

2-Formyl-chinoxalin (X).

3.3 g 2-(*d-arabo*-Tetraoxybutyl)-chinoxalin⁹) werden in 60 ccm trockenem Benzol und 20 ccm Eisessig suspendiert und unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser durch portionsweisen Zusatz von 6 g gepulvertem BleiIV-acetat oxydiert (etwa 40 Min.). Das Gemisch wird nach beendeter Oxydation filtriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. eingedampft. Der optisch inaktive, krystalline Rückstand wird aus heißem Wasser umgelöst: schwach gefärbte Nadeln. Ausb. 1.4 g (67% d. Th.). Schmp. 108⁰ (Borsche und Doeller geben den Schmp. 110⁰ an)¹⁸).

Phenylhydrazon: Gleiche Mengen des Aldehyds und Phenylhydrazins werden in Alkohol bei Raumtemperatur gelöst, die nach einigen Stdn. ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Äthylenglykol umkrystallisiert. Goldgelbe, lange Nadeln. Schmp. 231⁰ (Borsche, Doeller¹⁸): 229—230⁰).

Semicarbazon: 0.5 g Aldehyd wird mit 1 g Semicarbazidhydrochlorid und 2 g kryst. Natriumacetat in 15 ccm 50-proz. Alkohol 30 Min. rückfließend gekocht, dann die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und aus Äthylenglykol umgelöst: schwach gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 251⁰.

2.865 mg Sbst.: 0.828 ccm N₂ (755 mm, 21⁰).

C₁₀H₇ON₅ (215.06). Ber. N 32.4. Gef. N 32.6.

Chinoxalincarbonsäure-(2): 1.2 g 2-Formyl-chinoxalin werden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 4 ccm 33-proz. Wasserstoffperoxyd und 10 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Die Mischung wird zunächst 2 Stdn. bei Raumtemperatur, dann 30 Min. bei Wasserbadtemperatur aufbewahrt und nach Abkühlung mit verd. Salzsäure angesäuert. Die Säure krystallisiert in feinen Nadelchen und wird einmal aus verd. Alkohol und einmal aus Wasser umgelöst. Ausb. 0.8 g. Schmp. 212⁰ (unter Aufschäumen)¹⁹).

Frl. cand. chem. E. László und Frl. stud. chem. A. Wilhelms sprechen wir für die Austüfung der Analysen unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁸) W. Borsche u. W. Doeller, A. **537**, 39 [1938].

¹⁹) K. Maurer, B. Schiedt u. H. Schroeter, B. **68**, 1721 [1935].