

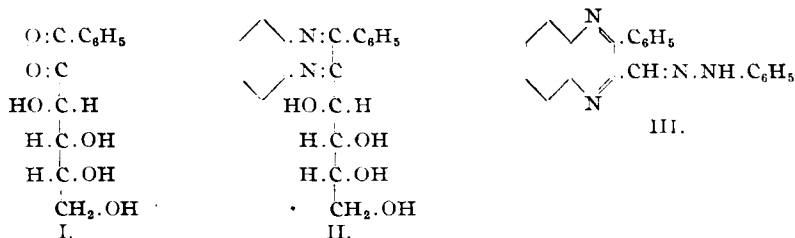
4. Heinz Ohle und Marianne Hielscher: Notiz zur Konstitution des 1-Phenyl-*d*-fructosons.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1940.)

Ohle und Bleil¹⁾ hatten früher durch Kondensation von Diaceton-*d*-fructosonsäure mit Phenylmagnesiumbromid 1.1-Diphenyl-*d*-fructose und 1-Phenyl-*d*-fructoson (I) dargestellt. Merkwürdigerweise gab der erste Zucker überhaupt kein schwer lösliches Kondensationsprodukt mit Phenylhydrazin, und das Oson I nur ein Mono-, kein Diphenylhydrazon. Es war daher mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Verbindungen bei der Abspaltung der Isopropylidengruppen eine Umlagerung erlitten hatten.

Für das 1-Phenyl-*d*-fructoson (I) wird ein solcher Verdacht nunmehr ausgeschlossen, denn es reagiert mit *o*-Phenylendiamin — wenn auch langsam, so doch in normaler Weise — unter Bildung des 2-Phenyl-3-(*d*-*arabo*-tetra-oxy-butyl)-chinoxalins (II). Daß in der Tat das Chinoxalin-Derivat, nicht etwa ein Benzimidazol-Abkömmling vorliegt, ergibt sich aus der Spaltung mit Phenylhydrazin. Dabei entsteht das Phenylhydrazon des 2-Phenyl-chinoxalin-3-aldehyds (III). Der in 5 Stdn. erreichte Spaltungsgrad ist etwa von der gleichen Größenordnung wie beim 3-(*d*-*arabo*-Tetraoxy-butyl)-chinoxalin²⁾. Der Ersatz des H-Atoms in Stellung 2 des Chinoxalinsystems durch die Phenylgruppe hat also keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Zerfallsbereitschaft der Seitenkette.



Beschreibung der Versuche.

2-Phenyl-3-[*d*-*arabo*-tetra-oxy-butyl]-chinoxalin (II).

2 g 1-Phenyl-*d*-fructoson (I) wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 0.8 g *o*-Phenylendiamin in 40 ccm Alkohol 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen und Anreiben fielen 1.07 g feine weiße Nadeln vom Schmp. 198⁰, der sich durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: —145⁰ (Pyridin + Wasser, 1:1; $c = 1.014$).

4.524 mg Sbst.: 11.000 mg CO₂, 2.240 mg H₂O. — 3.078 mg Sbst.: 0.229 ccm N (21⁰, 761 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂ (326.2). Ber. C 66.22, H 5.56, N 8.59. Gef. C 66.35, H 5.54, N 8.64.

¹⁾ A. 492, 1 [1931]. Wir hatten die Verbindung I damals als 1-Phenyl-glucoson bezeichnet, möchten jedoch bei dieser Gelegenheit vorschlagen, die Oson- und Oson-säuren nach den Ketosen zu benennen, von denen sie sich ableiten, wodurch die Wahl der Namen in Zukunft eindeutig und ohne Willkür getroffen werden kann, was bei der Beziehung auf die Aldosen nicht möglich ist.

²⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung. Es ist jedoch zu beachten, daß die Versuchsdaten nicht streng vergleichbar sind, da die Spaltung dort mit 5 Mol., hier nur mit 3 Mol. Phenylhydrazin ausgeführt worden ist.

Spaltung mit Phenylhydrazin.

Ein Gemisch von 0.65 g II (2 M. M.), 90 ccm Wasser und 0.65 g Phenylhydrazin (6 M. M.) wurden 5 Std. im H_2 -Strom unter Rückfluß gekocht, wobei zunächst klare Lösung eintrat. Das dabei entwickelte Ammoniak neutralisierte 2.9 ccm der vorgelegten $n/_{10}$ -HCl, doch war auch etwas Anilin mit übergegangen. Während des Kochens fiel ein gelber flockiger Niederschlag aus, der heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte noch große Mengen Ausgangsmaterial aus. Der gelbe Niederschlag lieferte nach Umkrystallisieren aus Alkohol 14 mg orangefarbene Nadeln vom Schmp. 176° , die sich auf Grund der Analyse als das Phenylhydrazon III erwiesen.

4.349 mg Sbst.: 12.355 mg CO_2 , 1.940 mg H_2O . — 2.370 mg Sbst.: 0.361 ccm N (26.5°, 750 mm).

$C_{21}H_{16}N_4$ (324.2). Ber. C 77.73, H 4.98, N 17.29. Gef. C 77.50, H 4.99, N 17.13.

Die Substanz zeigte die charakteristische Farbreaktion der Chinoxalinaldehyd-phenylhydrazone; sie löste sich in konz. H_2SO_4 mit leuchtend smaragdgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Mischfarben in violettstichiges Rot überging.

5. Julius v. Braun† und Ferdinand Meyer: Synthese der α -Brom-adipinsäure.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. November 1940.)

So einfach die Dibromierung der Paraffindicarbonsäuren $CO_2H \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$ in den den beiden Carboxylgruppen benachbarten Stellungen ist, so ungemain schwierig erweist es sich, die Bromierung nur auf das eine Ende des Moleküls zu beschränken¹⁾. Die Folge davon ist, daß die einfach gebromten Derivate der Dicarbonsäuren bis jetzt teils noch ganz unbekannt, teils²⁾ nicht in einwandfrei reiner Form erhalten worden sind.

Der Wunsch, sie in verhältnismäßig einfacher Weise zu gewinnen, trat uns bei orientierenden Versuchen entgegen, aus denen ihre Verwendbarkeit für verschiedene synthetische Zwecke hervorging, und bei einiger Überlegung bot sich uns der folgende Weg dar, der voraussichtlich zum Ziele führen sollte. Wir sagten uns, daß, während eine einseitige Bromierung bei der Gleichheit der zwei Molekülenden einer Dicarbonsäure $CO_2H \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$ in glatter Weise kaum durchführbar erscheint, sie sich sicher glatt bei einer Tricarbonsäure $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CH(CO_2H)_2$, und zwar zu $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CBr(CO_2H)_2$ würde durchführen lassen, und daß auch die nachträgliche Decarboxylierung zu $CO_2H \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ kaum präparative Schwierigkeiten bieten dürfte.

Für Tricarbonsäuren der oben erwähnten Formel steht aber ein bequemer Zugang auf einem Wege offen, der die am Ende der Kette gebronten Fett-

¹⁾ Vergl. z. B. die Versuche von Hell u. Rempel, B. 18, 813 [1885], über die α -Bromkorsäure.

²⁾ Z. B. soweit es sich um die unten beschriebene α -Brom-adipinsäure handelt.