

Papierchromatographischer Nachweis von β -Amino-lävulinsäure: Aus β -Brom-lävulinsäure¹²⁾ wurde mit Ammoniak eine β -Amino-lävulinsäure-Lösung hergestellt¹⁰⁾, die als Hydrochlorid i. Vak.-Exsiccator eingedunstet und aufbewahrt wurde.

Es wurden Papierchromatogramme mit Phenol-Wasser (80 + 20 Vol) und mit sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75 + 15 + 10 Vol.) aufsteigend in folgenden Kombinationen angefertigt:

- 1) Salzsaures Hydrolysat von XI und β -Aminolävulinsäure-hydrochlorid.
 - 2) Alkalisch hergestelltes und neutralisiertes Hydrolysat von XI und mit wäbr. Alkali erhitzte β -Amino-lävulinsäure.
 - 3) Wie 2), jedoch unter Zusatz von etwas $HgCl_2$.
 - 4) Reaktionsprodukt des sauer hergestellten Hydrolysates von XI und der β -Amino-lävulinsäure mit Kaliumrhodanid.
- Im UV-Licht der Analysenquarzlampe sind folgende Flecken erkennbar (Ziffern, R_F -Werte):

Auf dem Phenol-Wasser-Papierchromatogramm

	Hydrolyseprodukt	β -Amino-lävulinsäure
1)	0-0.1; 0.2; 0.32	0-0.1; 0.2; 0.32; 0.55 (schwach)
2)	0-0.1; 0.32; 0.55 (stark)	0-0.1; 0.2 (schwach); 0.32; 0.55
3)	wie 2)	wie 2)
4)	wie 2) aber bei 0.2-0.3 Maximum	0.3

Auf dem sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser-Papierchromatogramm

1)	0.14; 0.23; 0.85	0.16; 0.25; 0.85
2)	0.14	0.16; 0.25; 0.85
3)	wie 2)	wie 2)
4)	0.14; 0.23; 0.73; 0.85	0.14; 0.23; 0.73; 0.85

77. Hans Herloff Inhoffen und Hans Krämer: Studien in der Vitamin D-Reihe III*): Aufbau eines Hydrindan-Derivats durch Diensynthese

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule
Braunschweig]

(Eingegangen am 3. Februar 1954)

Durch Dien-Reaktion zwischen 1-Acetoxy-butadien und 1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) wurde ein Hydrindan-Derivat erhalten und dessen Konstitution aufgeklärt.

8-Methyl-hydrindan-Derivate mit funktionellen Gruppen in 1- und 4-Stellung (I) besitzen Interesse, da sie als CD-Ringsystem für Totalsynthesen von Steroiden und 9.10-*seco*-Steroiden geeignet sind.

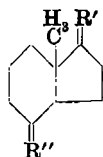
Mehrere Versuche zur Darstellung derartiger Verbindungen sind schon vor längerer Zeit unternommen worden¹⁾. Die erste Synthese gelang D. K. Banerjee und P. R.

¹²⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **264**, 233 [1891]; E. D. Hughes u. H. B. Watson, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1953.

*) II. Mitteil.: H. H. Inhoffen u. K. Weißermel, Chem. Ber. **87**, 187 [1954].

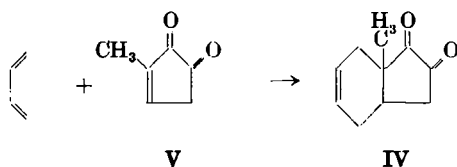
¹⁾ E. Schwenk u. E. Bloch, J. Amer. chem. Soc. **64**, 3050 [1942]; W. Goldberg, F. Hunziker, J. R. Billeter u. H. R. Rosenberg, Helv. chim. Acta **30**, 200 [1947].

Shafer²⁾ mit der Darstellung des 8-Methyl-hydrindandions-1.4 (III); sie verläuft über einen doppelten Ringschluß durch Esterkondensation³⁾. 8-Methyl-hydrindan-Derivate

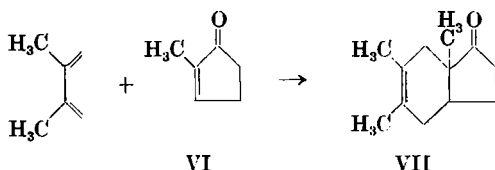


- I: R', R'' = O; OH, H; OCOCH₃, H
 II: R' = O; R'' = OH, H
 III: R' u. R'' = O

sind auch durch Dien-Synthesen zugänglich. So haben E. Dane und Mitarbb.⁴⁾ die Verbindung IV durch Addition von Butadien an 1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) (V) erhalten:



Durch Anlagerung von Dimethyl-butadien an 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (VI) erhielt E. Bockemüller⁵⁾ das Derivat VII.



Ähnliche Synthesen sind von I. N. Nasarow und Mitarbb. durchgeführt worden⁶⁾.

Es war nun von Interesse, auch die Anlagerung eines 1-substituierten Diens an die cyclischen Ketone V bzw. VI zu untersuchen, da hierdurch bei gewünschtem Reaktionsverlauf nach a (siehe Formelbild auf S. 490) 8-Methyl-hydrindan-Derivate vom Typ I zugänglich werden könnten.

Als Dienkomponente erschien das leicht zu erhaltende 1-Acetoxy-butadien⁷⁾ VIII besonders geeignet. Als philodiene Komponente wurde das Diketon V gewählt, welches leichter als das Mono-keton VI Dien-Reaktionen eingeht. Da es sich hierbei um eine Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden handelt, sind für das Reaktionsprodukt (IX) die beiden Strukturen IXa und IXb denkbar, von denen nur IXa erwünscht ist.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 1931 [1950].

³⁾ In der Literatur ist außerdem die Darstellung des 8-Methyl-hydrindanol-(4)-ons-(1) (II) sowie eines 1-Alkyl-8-methyl-hydrindanon-(4) beschrieben (N. A. Milas, Amer. Pat. 2407673 u. 2407672; C. A. **1947**, 779 u. 996).

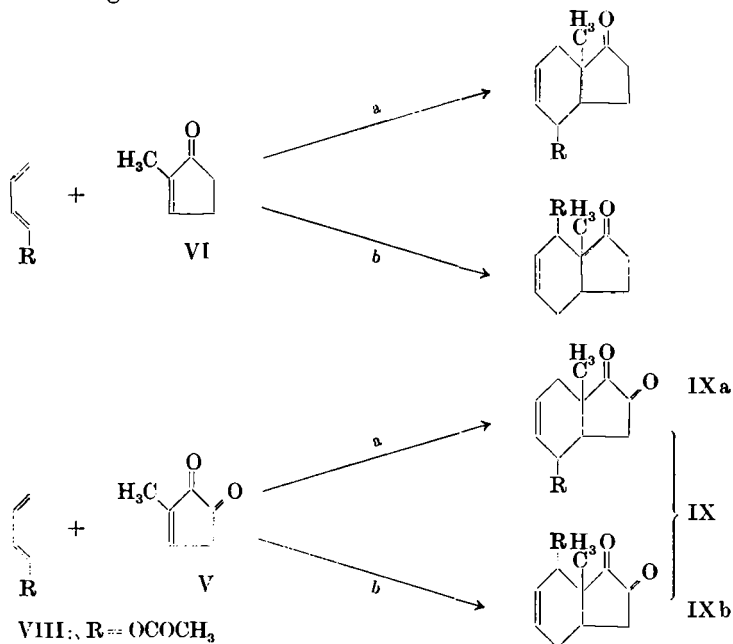
⁴⁾ E. Dane, J. Schmitt u. C. Rautenstrauch, Liebigs Ann. Chem. **592**, 29 [1937].

⁵⁾ Z. angew. Chem. **51**, 188 [1938].

⁶⁾ I. N. Nasarow u. C. T. Schmonina, C. 1951 II, 2595; I. N. Nasarow, W. F. Kutscherow u. L. N. Terechowa, C. **1953** II, 5492 (orig. Russ.).

⁷⁾ Dr. A. Wacker, Ges. f. Elektrochemie, Engl. Pat. 493196 vom 28. 4. 1938 (C. **1939**, 796).

K. Alder und Mitarbb.⁸⁾ haben sich in einer Reihe von Veröffentlichungen mit dem strukturellen Verlauf von Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden befaßt. Sie fanden, daß bei Verwendung von 1-substituierten Dienen die Substituenten von Dien und Philodien im Addukt eine möglichst benachbarte Stellung zueinander einnehmen.



Ein solches Verhalten würde, auf den vorliegenden Fall übertragen, dem Reaktionsverlauf b entsprechen und zu dem unerwünschten Addukt IX b führen, bei dem $-\text{OCOCH}_3$ - und CH_3 -Gruppe in „ortho“-Stellung zueinander stehen.

Bis vor kurzem**) hat sich K. Alder bei diesen Untersuchungen auf die Darstellung einfacher alicyclischer 6-Ringe beschränkt, wie sie bei der Addition aliphatischer Philodiene an aliphatische Diene entstehen. Diensynthesen mit unsymmetrischen Addenden, die zu kondensierten Ringsystemen mit angularen Gruppen führen, sind wohl verschiedentlich durchgeführt worden, je-

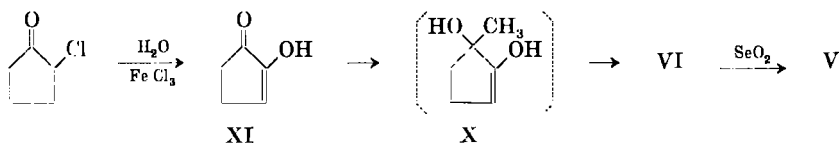
⁸⁾ K. Alder, M. Schumacher u. O. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 79 [1949]; K. Alder u. W. Vogt, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 109, 120 [1949]; K. Alder, H. Vagt u. W. Vogt, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 135 [1949]; K. Alder u. M. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 148 [1949]; K. Alder u. W. Vogt, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 190 [1950]; K. Alder u. H. Haydn, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 201 [1950]; K. Alder, K. H. Decker u. R. Linau, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 214 [1950]; K. Alder u. O. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 230 [1950].

) Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine neue Veröffentlichung von K. Alder und Mitarbb. (*Chem. Ber.* **86, 1372 [1953], in der erstmalig auch die Anlage von Mesaconsäure-, Itaconsäure- und Citraconsäure-anhydrid an 1-Phenylbutadien untersucht wird. In diesen, dem vorliegenden Problem analogen Fällen, wurden ausschließlich die o-Formen erhalten.

doch hinsichtlich ihres strukturellen Verlaufs noch wenig geklärt⁹⁾. Die Frage, ob auch hier die an einfachen Beispielen gewonnenen Regeln von Alder ihre Gültigkeit behalten, schien daher noch offen.

1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) (V) wurde nach E. Dane⁴⁾ aus dem Monoketon VI durch Oxydation mit Selendioxyd dargestellt. Das Monoketon wurde zunächst gleichfalls nach einer Daneschen Vorschrift⁴⁾ durch acylierende Oxydation von 1-Methyl-cyclopenten-(1) mit Selendioxyd in Acetanhydrid und anschließende Verseifung und Oxydation gewonnen. Dieses Verfahren zur Gewinnung von VI erwies sich jedoch hinsichtlich Ausbeute und Arbeitsaufwand als recht unbefriedigend.

Für das Keton VI finden sich in der Literatur noch zwei weitere Synthesen. So hat schon M. Godchot¹⁰⁾ seine Darstellung durch Wasserabspaltung aus dem Ketol X mitgeteilt. X wurde durch Umsetzung von Cyclopentandion XI mit Methylmagnesiumbromid gewonnen. Es wurde hier der gleiche Weg eingeschlagen und VI in recht guter Ausbeute erhalten. Das Cyclopentandion XI konnte nach einem neueren Verfahren¹¹⁾ aus 2-Chlor-cyclopentanone durch Hydrolyse und anschließende Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in 80-proz. Ausbeute gewonnen werden:



Bei Verwendung eines entsprechenden Überschusses an Grignard-Verbindung kann das Keton VI direkt aus XI erhalten werden.

Das so dargestellte Keton erwies sich mit dem nach E. Dane erhaltenen als identisch. Da andererseits M. Godchot und I. J. Rinkes die Identität ihrer Ketone mit dem von Looft aus Holzgeist isolierten Methylcyclopentenon bewiesen haben, dürfte somit auch die Identität des Daneschen Ketons mit denen von Looft, Godchot und Rinkes feststehen.

Die Ausbeute bei der anschließenden Selendioxyd-Oxydation zum Diketone V konnte bei Verwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial und Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen auf 44% d. Th. gesteigert werden.

Die Addition von reinem Acetoxybutadien VIII an das Diketone V zum Addukt IX gelang durch Erhitzen der Komponenten in Benzol-Lösung im Bombenrohr auf 120° bei Gegenwart von etwas Methylenblau¹²⁾. In 55-proz. Ausbeute wurde ein einheitliches kristallines Produkt erhalten, das mit Eisen-

⁹⁾ E. Dane u. J. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **536**, 196 [1938]; S. Breitner, *Med. u. Chem.* **4**, 317 [1942]; *C.* **1943** I, 2688; I. N. Nasarow u. L. D. Bergelsson, *C.* **1951**, 2593; dazu: W. E. Bachmann u. J. Controulis, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2636 [1951].

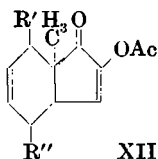
¹⁰⁾ M. Godchot, *C. R. hebdom. Séances, Acad. Sci.* **158**, 506 [1914]; I. J. Rinkes, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 176 [1938].

¹¹⁾ Koninklijke Industrieële Maatschappij voorheen Noury u. van der Lande N. V., *Holländ. Pat.* **58279** 16. 9. 1946; *C. A.* **1947**, 4807.

¹²⁾ W. Flaig, *Liebigs Ann. Chem.* **568**, I [1950].

(III)-chlorid eine intensive Violettfärbung zeigte. Sein UV-Spektrum wies ein scharfes Maximum bei 259 μ auf. Mit Semicarbazid-hydrochlorid lieferte es ein schwer lösliches Disemicarbazon und mit *o*-Phenylendiamin ein Chin-oxalinderivat.

Bei Verwendung von acethanhydridhaltigem Acetoxybutadien wurde das Enolacetat XII erhalten.



XII

XIIa: R' = H

R'' = OCOCH₃XIIb: R' = OCOCH₃

R'' = H

Hierbei ließ sich das Auftreten zweier Formen beobachten, die sich hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und ihrer Kristallform voneinander unterscheiden. Unter gleichen Versuchsbedingungen wurde einmal ein Stoff vom Schmp. 73.5°, ein anderes Mal ein Stoff vom Schmp. 78.5° isoliert. Beide Stoffe konnten nie gleichzeitig beobachtet werden, jedoch ließ sich die höher schmelzende Modifikation durch Animpfen einer übersättigten Lösung in die niedriger schmelzende umwandeln.

Beide Formen gaben bei vorsichtiger Verseifung das gleiche Diketon (IX). So liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier um polymorphe Formen handelt, wie sie z. B. vor kurzem von B. Eistert¹³⁾ beobachtet wurden.

Die Reduktion von IX sowie von XII mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte in fast quantitativer Ausbeute ein farbloses, viskoses Öl der Summenformel C₁₀H₁₄O₃. Dieses gab mit Tollens-Reagenz einen Silberspiegel, und aus seinem Diacetat wurde ein Monosemicarbazon erhalten. Es besitzt also erwartungsgemäß die Struktur eines Ketols (XIII).

Das Ketol XIII wurde anschließend zur Strukturermittlung mit Perjodsäure oxydiert. Hierbei wurde eine farblose, halb feste Kristallmasse erhalten, die sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht in ihrer Konsistenz änderte. Gegen ρ_{H} -Papier und andere Indikatoren verhielt sie sich neutral, ließ sich jedoch mit Lauge scharf titrieren, wobei 1 Mol. (bezogen auf XVI) verbraucht wurde. Mit Semicarbazid wurde keine Fällung erhalten, auch die Reaktion gegen Fuchsin-schweflige Säure war negativ. Dieses Verhalten sowie die Summenformel des Stoffes deuteten darauf hin, daß die ursprünglich erwartete Oxyaldehyd-carbonsäure XIV bzw. XV in einer Lactonform vorlag.

Da indessen der Stoff nach Titration mit NaOH eine positive Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure zeigte, erscheint die Struktur eines Cyclohalb-acetal-lactons XVI am ehesten diskutabel, zumal nach den sterischen Auswahlregeln von K. Alder¹⁴⁾ im Spaltprodukt XIV bzw. XV alle drei funktionellen Gruppen in *cis*-Stellung zueinander stehen müßten.

Das Perjodsäure-Oxydations-Produkt wurde hiernach in Aceton-Lösung einer weiteren vorsichtigen Oxydation mit verd. Chrom-Schwefelsäure unterworfen¹⁵⁾. Schon während der Reaktion, besonders aber beim Verdünnen mit Wasser wurde dabei eine Kohlendioxyd-Entwicklung beobachtet (Nachweis mit Barytwasser). Nach einmaliger Kugelrohrdestillation des Chrom-

¹³⁾ B. Eistert u. E. Merkel, Chem. Ber. 86, 895 [1953].

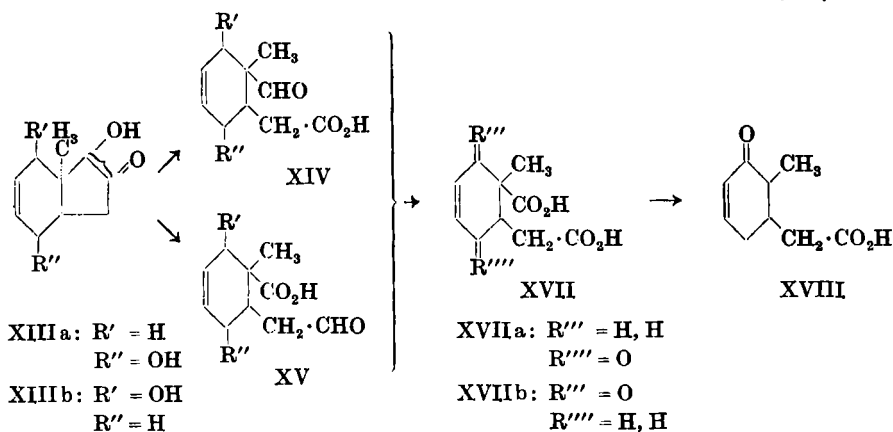
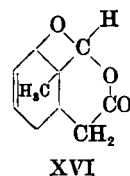
¹⁴⁾ K. Alder, M. Schumacher u. O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 564, 79 [1949].

¹⁵⁾ I. Heilbron, E. R. H. Jones u. F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London].

säure-Oxydationsproduktes wurde eine krist. Verbindung erhalten, die gegen p_H -Papier deutlich sauer reagierte.

Ihre Summenformel unterschied sich um einen Mindergehalt an CO_2 von der Summenformel der zu erwartenden Keto-dicarbonsäure XVII. Die beobachtete Decarboxylierung bei Zimmertemperatur erscheint nur erklärlich, wenn man intermediär das Entstehen einer β -Ketosäure annimmt, d.h. wenn die Struktur XVII b durchlaufen wurde. Diese kann jedoch nur aus dem Dien-Addukt IX b hervorgegangen sein.

Demnach muß der Säure die Struktur XVIII zukommen. Sie zeigt im UV erwartungsgemäß ein Maximum bei



226 $m\mu$ und läßt sich mit $n_{/10}$ NaOH unter Verbrauch von 1 Mol. scharf titrieren.

Ihr Äthylester liefert mit Semicarbazid ein Semicarbazon. Es scheint somit erwiesen zu sein, daß bei der obigen Diensynthese ausschließlich ein Addukt der Struktur IX b gebildet wird. Dieser Befund steht mit den neuesten Ergebnissen von K. Alder und Mitarbb.***) vollkommen in Einklang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie danke ich für die gewährte Unterstützung. H. H. I.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentan-dion-(1.2) (XI)¹¹): In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit einem Stock-Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 120 g 2-Chlor-cyclopentanon mit 1200 ccm Wasser unter starkem Rühren auf 100° erhitzt. In die heiße Lösung ließ man unter dauerndem Rühren eine Lösung von 500 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 250 ccm Wasser eintropfen. Nachdem sich die Lösung auf 40° abgekühlt hatte, wurden darin 360 g Ammoniumsulfat gelöst. Nach Abkühlen auf Zimmertemp. wurde 3 Stdn. mit Äther oder Methylenechlorid extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben braune Nadeln, die durch Destillation i. Vak. gereinigt wurden. Farblose kompakte Kristallmasse; Sdp_{16} 87–88°, Schmp. 55–56°. Ausb. 80.5 g (80.5% d. Th.).

1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (VI): In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen war, wurde eine Grignard-Lösung

vorgelegt, die in ca. 600 ccm Äther 45 g Magnesium enthielt. Dazu ließ man unter Rühren eine Lösung von 60 g XI in 250 ccm Äther zutropfen. Anschließend wurde noch 20 Min. zum Sieden erhitzt. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und die wäbr. Phase 2 Stdn. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ihr Inhalt wurde bei 17 Torr fraktioniert; die Fraktion bis 78° wurde aufgefangen und anschließend bei Normaldruck destilliert. Farbloses Öl vom Sdp.₇₆₀ 157–158°; Ausb. 24.8 g (42.5% d.Th.).

Bei einigen Ansätzen wurde bei der Destillation i.Vak. noch eine kleine Menge 1-Methyl-cyclopentanol-(1)-on-(2) (X)/Sdp.₁₇ 79–81° erhalten. Hieraus wurde durch Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat das Keton VI gewonnen.

1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) (V)¹⁰: Je 6 g VI wurden in 25-ccm-Kölbchen nach der Vorschrift von E. Dane⁹) mit Selendioxyd oxydiert. Die Reaktionsprodukte aus vier Ansätzen wurden durch Abgießen von den Selenrückständen vereinigt und bei 20 Torr vom Eisessig befreit. Der Rückstand wurde nach Art einer Kugelrohr-Destillation aus dem Luftbad bei 12 Torr in eine säbelförmige Vorlage destilliert. Die gelbe Kristallmasse wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert; Schmp. 84.5°. Ausb. 12.2 g (44% d.Th.).

Anlagerung von 1-Acetoxy-butadien an 1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) zu IX: 2 g V wurden in 50 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung wurde mit 7 ccm sorgfältig gereinigtem 1-Acetoxy-butadien und 15 mg Methylenblau versetzt und im Bombenrohr 40 Stdn. auf 120° erhitzt. Beim Absaugen des Lösungsmittels kristallisierte bereits der größte Teil des Adduktes IX aus. Nach Absaugen von der Mutterlauge wurden die gelblichen Kristalle aus Cyclohexan bzw. Äther/Petroläther umkristallisiert. Farblose Prismen; Schmp. 123.5°. Ausb. 2.2 g (55% d.Th.).

C₁₂H₁₄O₄ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Acetyl 19.37 Gef. C 65.06 H 6.35 Acetyl 18.55
UV-Spektrum: λ_{max} 259 mμ, ε = 6100 (Methanol); gemessen in n_{D20} NaOH: λ_{max} 294 mμ.

Der Rest des Reaktionsproduktes bestand aus gummiartigem Polymerisat, ein zweiter Stoff konnte nicht isoliert werden.

Chinoxalinderivat: 36 mg IX wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 75 mg *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Äthanol und 0.5 ccm Eisessig 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das in etwas Äther gelöst wurde. Durch Zugabe von Petroläther wurden die Verunreinigungen zum größten Teil als braune Flocken ausgefällt. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und in einer Mischung von Äther/Petroläther (1:1) aufgenommen und auf eine Aluminiumoxyd-Säule aufgezogen. Mit einem Gemisch von Benzol-Petroläther (80% Benzol) wurde ein sehr viskoses, farbloses Öl eluiert, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

C₁₈H₁₆O₂N₂ (294.3) Ber. C 73.44 H 6.16 N 9.52 Gef. C 72.86 H 6.22 N 9.62

UV-Spektrum¹⁰): λ_{max1} 240 mμ, ε = 24800; λ_{max2} 320 mμ, ε = 8750.

Disemicarbazon: 50 mg IX wurden in wenig Äthanol gelöst und mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt und kurze Zeit erwärmt. Nach ca. 30 Stdn. schieden sich farblose Kristalle ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich waren. Feine farblose Nadeln aus Eisessig/Wasser; Schmp. 236–236.5°.

C₁₄H₂₀O₄N₆ (336.4) Ber. C 49.99 H 5.99 N 24.99 Gef. C 49.78 H 5.90 N 24.84

Enolacetat XII: 2 g V wurden in 50 ccm Benzol gelöst. Die Lösung wurde mit 5 ccm 1-Acetoxy-butadien, 2.5 ccm Acetanhydrid und 15 mg Methylenblau versetzt und wie oben im Bombenrohr erhitzt. Nach Entfernen des Benzols i.Vak. kristallisierte der Rückstand in feinen Nadeln. Diese wurden in wenig Äther aufgenommen. Zur Entfernung der Polymerisate wurde über etwas Tierkohle filtriert. Aus der eingeeengten Lösung schieden sich im Fischrank fast farblose Kristalle aus, die noch zweimal

¹⁰) Dazu: F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 860 [1951].

aus Cyclohexan umkristallisiert wurden. Farblose Prismen; Schmp. 73.5°. Ausb. 2.9 g (80.5% d.Th.). Auch aus den Mutterlaugen konnte kein zweiter Stoff isoliert werden.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Acetyl 32.57 Gef. C 63.85 H 6.02 Acetyl 32.06
UV-Spektrum: λ_{max} 229–230 m μ .

Aus einigen Ansätzen wurde ausschließlich ein Stoff vom Schmp. 78.5° erhalten.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.82 H 6.28

Der Misch-Schmp. mit dem bei 73.5° schmelzenden Stoff lag bei 74–75°. Einige Milligramm des Stoffes wurden in Cyclohexan heiß gelöst. Während des Abkühlens wurden einige Kristalle des 73.5°-Stoffes hinzugefügt: Der in der Kälte auskristallisierende Stoff schmolz nun bei 73.5°.

Partielle Verseifung des Enolacetats (Schmp. 73.5 bzw. 78.5°) zu IX: 100 mg XII wurden in 1.5 ccm Äthanol gelöst. Diese Lösung wurde mit 1.2 ccm 0.75*n* K_2CO_3 versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung wie üblich aufgearbeitet. Ihr Rückstand wurde mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 60.5 mg (72% d.Th.). Schmp. 123.5°; der Misch-Schmp. mit Addukt IX zeigte keine Erniedrigung.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.80 H 6.23

Das UV-Spektrum zeigt den gleichen Verlauf wie das von IX.

Reduktion des Enolacetats XII mit Lithiumaluminiumhydrid zu XIII: 2 g XII wurden in 60 ccm absol. Äther gelöst. Diese Lösung ließ man unter Umschwenken zu einer Aufschlammung von 1.6 g gepulvertem Lithiumaluminiumhydrid in 80 ccm absol. Äther zutropfen. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann unter Kühlen mit Eis-Kochsalz mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Die wäbr. Phase wurde viermal mit Äther ausgezogen, die vereinigten äther. Lösungen mit Hydrogencarbonat gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ihr Inhalt wurde bei 10 Torr im Kugelrohr destilliert; bei 125–130° ging ohne Vorlauf ein farbloses, viskoses Öl über. Ausb. 1.30 g (93.5% d.Th.).

$C_{10}H_{14}O_3$ (184.3) Ber. C 65.93 H 7.74 Gef. C 65.94 H 7.84

Mit Tollens' Reagens wurde ein Silberspiegel erhalten. Das gleiche Produkt erhielt man durch Reduktion von IX mit $LiAlH_4$.

Semicarbazon des Diacetats: 50 mg XIII wurden mit 2 ccm Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit Hydrogencarbonat gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das z.Tl. kristallisierte. Ohne weitere Reinigung wurde die ganze Menge mit wäbr. Semicarbazidacetat-Lösung versetzt und kurze Zeit erwärmt. Nach 24 Stdn. fiel ein voluminöser Niederschlag, der aus Essigester umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln vom Schmp. 217–218°.

$C_{15}H_{21}O_5N_3$ (323.3) Ber. C 55.71 H 6.55 N 12.97 Gef. C 55.81 H 6.68 N 12.33

Oxydation von XIII mit Perjodsäure zu XVI¹⁷⁾: 1.5 g XIII wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2.9 g $NaJO_4 \cdot 2H_2O$ in 200 ccm Wasser und 100 ccm 2*n* H_2SO_4 versetzt. Nach 48stdg. Aufbewahren der Mischung bei Zimmertemp. wurde durch Zugabe der entspr. Menge 2*n* NaOH nicht ganz neutralisiert (p_H 2–3) und viermal unter Stickstoff ausgeäthert. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mehrmals mit gesätt. Hydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Die vereinigten Hydrogencarbonat-Lösungen wurden mit Äther gewaschen, mit verd. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und mehrmals (immer unter Stickstoff) ausgeäthert. Die vereinigten äther. Lösungen wurden wie üblich aufgearbeitet. Ihr Inhalt bildete ein farbloses Öl, das Ansätze zur Kristallisation zeigte; es wurde in wenig Äther gelöst. Im Kühlschränk wurden farblose, halb feste Kristalle erhalten, die auf die gleiche Weise nochmals gereinigt wurden.

Ihr Schmp. war unscharf und lag bei 100–105°. Ausb. 1.1 g Rohprodukt (75% d.Th.).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.72 Gef. C 65.87 H 6.76

Der Stoff reagierte gegen Lackmus- und p_H -Papier (Merck) neutral, gab mit Fuchsin-schwefeliger Säure keine Färbung und lieferte kein Semicarbazon.

¹⁷⁾ Dazu: P. W. Clutterbuck u. F. Reuter, J. chem. Soc. [London] 1935, 1467.

Titration mit $n/10$ NaOH (Phenolphthalein): gef. 0.98 Mol. Nach Behandeln des Stoffes mit Hydrogencarbonat: Rosafärbung mit Fuchsin-schwefliger Säure.

Oxydation von XVI mit Chromsäure zu XVIII¹⁷): 800 mg XV wurden in 7.5 ccm Aceton gelöst. Zu dieser Lösung ließ man unter Eiskühlung aus einer Bürette 3.75 ccm einer wäbr. Chromsäurelösung zutropfen, die in 500 ccm 100 g Chromsäureanhydrid und 160 g konz. Schwefelsäure enthielt. Anschließend wurde bei Zimmertemp. 15 Min. geschüttelt und dann 10 ccm Wasser zugegeben. Hierbei wurde eine deutliche Gasentwicklung beobachtet (Nachweis von Kohlendioxyd mit Kalk- bzw. Barytwasser). Die nunmehr grüne Lösung wurde mit Äther ausgezogen und die äther. Lösung wie üblich aufgearbeitet: Farbloses Öl, das im Kugelrohr bei 1 Torr destilliert wurde. Bei 120–130° ging ein zähes, farbloses Öl über, das beim Anreiben mit dem Glasstab zu farblosen Nadelbüscheln durchkristallisierte. Die halbste Kristallmasse wurde durch Waschen mit wenig Methanol vom anhaftenden Öl befreit. Durch Lösen in Benzol und Zugabe von Petroläther wurden farblose Rhomben erhalten, die zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 98–99.5°; Ausb. (Dest.-Prod.) ca. 400 mg (53.5% d.Tb.).

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.18 H 7.07

UV-Spektrum: λ_{max} 226 $m\mu$, $\epsilon = 9600$.

Der Stoff reagierte gegen pH -Papier deutlich sauer. Titration mit $n/10$ NaOH: gef. 0.99 Mol.

Semicarbazon des Äthylesters von XVIII: 70 mg XVIII wurden in einem Gemisch von absol. Äthanol/Benzol (7:3) gelöst. Nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann am absteigenden Kühler unter Zugabe von Äthanol/Benzol ein Teil des Lösungsmittels langsam abdestilliert. Anschließend wurde mit Äther verdünnt, mit Hydrogencarbonat neutral gewaschen und das nach Entfernen des Äthers zurückbleibende farblose Öl mit wäbr.-alkohol. Semicarbazidlösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Semicarbazon schied sich in der Kälte amorph ab; es wurde in Äther aufgenommen und durch Filtrieren über Aluminiumoxyd gereinigt.

$C_{12}H_{19}O_3N_3$ (253.3) Ber. C 56.90 H 7.56 N 16.6 Gef. C 56.48 H 7.65 N 15.2

UV-Spektrum: λ_{max} 264 $m\mu$; $\epsilon = 16000$.

78. Wolfgang Langenbeck, Hans Le Blanc und Bernhard Lukowczyk: Organische Katalysatoren, XXXII. Mittel.*): Katalytische Wirkungen von *o*-Chinonen, III. Mittel.**)

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Rostock und Halle]

(Eingegangen am 3. Februar 1954)

Es wurden die katalytischen Wirkungen von 1.2-Naphthochinon, 1.2-Anthracenchinon und ihren Derivaten bei der Dehydrierung von α -Aminosäuren und Schwefelwasserstoff gemessen. Die Autoxydation der Schwefligen Säure wird durch die genannten Stoffe inhibiert.

In einer früheren Untersuchung**) hatte sich ergeben, daß bei der Dehydrierung von α -Aminosäuren das 1.2-Anthracenchinon aktiver ist als das 1.2-Naphthochinon. Wir haben jetzt von 1.2-Naphthochinon sämtliche isomeren Sulfonsäuren und einige Disulfonsäuren, ferner vom 1.2-Anthracenchinon die 4-Sulfonsäure dargestellt und gegenüber α -Aminosäuren gemessen. Die Ergebnisse zeigt Tafel I.

*) XXXI. Mittel.: W. Langenbeck, Chem. Technik, Sonderheft 1952, S. 35. XXX. Mittel.: W. Dethloff u. K. Schreiber, Chem. Ber. 83, 157 [1950].

**) II. Mittel.: W. Langenbeck, Chem. Ber. 81, 356 [1948].