

Fortsetzung der Tafel von Seite 1060

1.3-Dioxy-3.3-dialkylpropane	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.	Löslichkeit
3.3-di-pentadecyl- ..	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	60.4–61.2°	496.9	leicht l. in Ae, l. in PAe, Methylacet., heißem Ac u. Me
3.3-di-hexadecyl- ..	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub> O <sub>2</sub>	63.7–64.7°	524.9	
3.3-di-heptadecyl- ..	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub> O <sub>2</sub>	67–68.2°	553.0	
3.3-di-octadecyl- ...	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub> O <sub>2</sub>	71–72.2°	581.0	
3.3-di-nonadecyl- ..	C <sub>41</sub> H <sub>84</sub> O <sub>2</sub>	74.2–75°	609.1	
3.3-di-eikosyl- .....	C <sub>43</sub> H <sub>88</sub> O <sub>2</sub>	76.6–77.5°	637.1	l. in Ae, schwer l. in PAe, kaltem Ae u. Äthylacet., unlösl. in Me

**168. Friedrich L. Breusch und Mitat Oğuzer: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. Phenyl-dialkyl-methanole (XI. Mitteil. über isomere und homologe Reihen\*)**

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul  
(Eingegangen am 12. Mai 1954)]

Die bi-homologe Reihe der symmetrischen Phenyl-dialkyl-methanole wurde bis zum Phenyl-di-eikosyl-methanol durch Kondensation von Phenyl-magnesiumbromid mit symmetrischen Dialkyl-ketonen hergestellt.

Die Synthese der symm. Phenyl-dialkyl-methanole, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(Alkyl)<sub>2</sub>·OH, erfolgte durch Addition von Phenyl-magnesiumbromid an symmetrische Dialkyl-ketone.

Als Beispiel wird die Synthese von Phenyl-di-tridecyl-methanol beschrieben. Zu 1.2 g Magnesium-Draht in einem Schliff-Drehalskolben mit Motorührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 8 g (1/20 Mol) reinstes Brombenzol in 50 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. Nach Zufügung eines kleinen Jodkristalls wurde bis zur Auflösung des Magnesiums, zuletzt unter Erwärmen mit einer Mikroflamme, gerührt (etwa 1 Stde.).

Die Zugabe von 1/20 Mol reinstem Dialkylketon erfolgte wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Dialkylketone in Äther direkt in Pulverform. Das Keton setzt sich bei den niederen Homologen rasch um und löst sich in Äther auf. Bei den höheren Homologen vom Dipentadecyl-keton ab ist 24stdg. Rühren, unter Zugabe von weiterem wasserfreiem Äther und Kochen unter Rückfluß nötig. Anschließend wurde zuerst mit Wasser, dann mit 20-proz. Schwefelsäure gerührt. Der abgetrennte, mit Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Äther wurde bei 40° abgedampft und der farblose kristallisierte Rückstand aus Methanol, Aceton und Äthylacetat bei –17° bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. In einigen Fällen war es nötig, zur Reinigung die Methode des fraktionierten Schmelzens mit jeweiliger Absaugung der flüssigen Anteile zu verwenden.

Die farblosen Kristalle sind bei Zimmertemperatur in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Ausbeuten an reinen Phenyl-dialkyl-methanolen betragen 30 bis 50% d.Th.

\*) X. Mitteil.: F. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1060 [1954], voranstehend.

Tabelle der symm. Phenyl-dialkyl-methanole<sup>\*)</sup>

Phenyl-dialkyl-methanole	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.
di-undecyl- . . . . .	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> O	28–28.3°	416.7
di-dodecyl- . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>50</sub> O	35.4–35.8°	444.8
di-tridecyl- . . . . .	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O	39.3–40.3°	472.8
di-tetradecyl- . . . . .	C <sub>35</sub> H <sub>64</sub> O	44.3–45.1°	500.9
di-pentadecyl- . . . . .	C <sub>37</sub> H <sub>68</sub> O	47.5–48.5°	528.9
di-hexadecyl- . . . . .	C <sub>39</sub> H <sub>72</sub> O	51.6–52.8°	557.0
di-heptadecyl- . . . . .	C <sub>41</sub> H <sub>76</sub> O	55–56°	585.0
di-octadecyl- . . . . .	C <sub>43</sub> H <sub>80</sub> O	57.5–59.1°	613.1
di-nonadecyl- . . . . .	C <sub>45</sub> H <sub>84</sub> O	60.2–62°	641.1
di-eikosyl- . . . . .	C <sub>47</sub> H <sub>88</sub> O	63.3–65°	669.2

<sup>\*)</sup> Von allen Verbindungen wurden von Frl. Dr. Loewe, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

## 169. Friedhelm Korte: Die Synthese des Xanthopterins

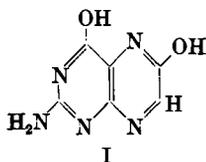
[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 14. Mai 1954)

Es wird eine einfache Synthese des Xanthopterins aus 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und Glyoxylester-halbacetal beschrieben.

Für die Synthese des Xanthopterins (I) stehen bisher verschiedene Verfahren zur Verfügung.

So erhält man die Verbindung aus 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und Dichloressigsäure<sup>1)</sup>, Glyoxylsäure-bisulfitarium<sup>2)</sup> oder Diacetyl-dioxyessigsäure<sup>3,4)</sup>. Ferner kann man Leukopterin mit Natriumamalgam zu Xanthopterin reduzieren<sup>5,6)</sup>. Diese Verfahren haben aber entweder den Nachteil einer schlechten Ausbeute, schweren Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte oder schwierigen Reproduzierbarkeit der Synthese, meist verbunden mit umständlichen Reinigungsoperationen.



Im Hinblick auf die noch nicht erkannte biologische Bedeutung des Xanthopterins<sup>7)</sup> war es nun von Interesse, eine einfache Synthese zu finden. Diese gelang durch Umsetzung von 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit dem technisch erhältlichen Glyoxylsäureester-halbacetal (z. B. Farbwerke Hoechst) in 80-proz. Schwefelsäure mit einer Ausbeute von über 70%. Papierchromatographisch läßt sich zeigen,

<sup>1)</sup> R. Purrmann, Liebigs Ann. Chem. **546**, 98 [1940].

<sup>2)</sup> W. Koschura, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **277**, 159 [1943].

<sup>3)</sup> F. Korte, Chem. Ber. **85**, 1012 [1952].

<sup>4)</sup> F. Korte u. E. G. Fuchs, Chem. Ber. **86**, 114 [1953].

<sup>5)</sup> J. Totter, J. biol. Chemistry **154**, 105 [1944].

<sup>6)</sup> A. Albert u. H. C. S. Wood, J. appl. Chem. **2**, 591 [1952].

<sup>7)</sup> F. Korte, Angew. Chem. **66** [1954], im Druck.