

356. Reinhold Metze und Paul Schreiber: Notiz über ein noch nicht beschriebenes Dibromcyclohexanon¹⁾

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 28. Juli 1956)

Bei der Bromierung von Cyclohexanon nach O. Wallach²⁾ bildet sich neben dem von ihm beschriebenen 2.6-Dibrom-cyclohexanon eine davon verschiedene Verbindung der gleichen Zusammensetzung, von der angenommen werden muß, daß sie ein von Wallach nicht beobachtetes stereoisomeres Dibromcyclohexanon ist.

Cyclohexandion-(1.2), das von uns für die Synthese alicyclisch kondensierter 1.2.4-Triazine³⁾ benötigt wurde, kann entweder nach O. Wallach²⁾ durch Bromierung von Cyclohexanon und anschließende Hydrolyse des dabei entstehenden 2.6-Dibrom-cyclohexanons oder nach H. L. Riley, J. F. Morley und N. A. Ch. Friend⁴⁾ durch direkte Oxydation von Cyclohexanon mit Selen-dioxyd dargestellt werden.

Bei der Darstellung des 2.6-Dibrom-cyclohexanons durch Bromierung von Cyclohexanon konnte aus dem Reaktionsgemisch außer dem von Wallach beschriebenen Dibromderivat vom Schmp. 106–107° eine zweite Verbindung mit einem Schmp. von 37° isoliert werden, die sich auf Grund der Analyse als ein Isomeres der bei 106–107° schmelzenden Substanz erwies. Die bei 37° schmelzende Verbindung verharzt beim Liegen an der Luft unter Abspaltung von Bromwasserstoff allmählich. Schneller erfolgt die HBr-Abspaltung beim Erhitzen und Destillieren der Substanz, wobei ein rotviolettes Produkt entsteht, das in trockenem Zustande metallisch glänzt. Außerdem tritt ein starker Phenolgeruch auf. Die gleichen Erscheinungen sind beim 2.6-Dibrom-cyclohexanon (106–107°) zu beobachten. Beide Verbindungen lösen sich in Pyridin, aus dem nach kurzem Erwärmen das gleiche, bei 245° schmelzende Produkt auskristallisiert. Es handelt sich dabei um das von F. Galinovsky, Ch. Schoen und R. Weiser⁵⁾ beschriebene Cyclohexanon-2.6-dipyridiniumdibromid.

Ferner bilden beide Substanzen beim Behandeln mit Kalilauge etwa die gleiche Menge (ca. 25 %) Cyclohexandion. Alle diese Tatsachen lassen den Schluß berechtigt erscheinen, daß die neue Verbindung mit dem Schmp. 37° ein Stereoisomeres des von Wallach gefundenen 2.6-Dibrom-cyclohexanons darstellt. Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden Verbindungen die *cis*- und welcher die *trans*-Konfiguration zuzuordnen ist, läßt sich allerdings mit den vorliegenden experimentellen Befunden allein nicht treffen.

Die im Rahmen der gleichen Arbeit verbesserte Methode zur Darstellung von Cyclohexandion aus Cyclohexanon durch Oxydation mit Selen-dioxyd in einem bei 58° azeotrop siedenden Gemisch aus 39% Methanol und 61% Benzol ist im Versuchsteil beschrieben.

¹⁾ Aus der Diplomarb. P. Schreiber, Berlin 1955.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **414**, 310 [1916] u. **437**, 173 [1924].

³⁾ R. Metze u. P. Schreiber, Chem. Ber. **89**, 2466 [1956], vorstehend.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1932**, 1875.

⁵⁾ Mh. Chem. **80**, 288 [1949].

Beschreibung der Versuche

2,6-Dibrom-cyclohexanon: Ein Gemisch von 20 g Cyclohexanon und 80 ccm Eisessig wurde auf 0° abgekühlt und mit 22 ccm Brom versetzt. Zur Einleitung der Reaktion wurde eine Probe entnommen, bis zur beginnenden Reaktion erhitzt und dann schnell in die Mischung zurückgegossen. Nach beendeter Umsetzung wurde die gleiche Menge Wasser zugegeben, das ausgeschiedene Öl abgetrennt und stehengelassen. Die wäbr. Schicht wurde ausgeäthert, der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand, ungeachtet einer eventuell schon eingetretenen Kristallisation, mit dem Öl vereinigt und das Ganze, mit der etwa fünffachen Menge Petroläther (30–50°) vermischt, kalt gestellt. Nach einiger Zeit wurde die erste Kristallfraktion abgesaugt. Aus Aceton-Äther oder viel Benzin (100–120°) umkristallisiert, bildete sie farblose Kristalle vom Schmp. 106–107°. Das Filtrat wurde wieder in den Kühlschrank gestellt und die erneut ausgeschiedenen Kristalle wieder abgesaugt. Das wurde so oft wiederholt, bis keine Kristallisation mehr eintrat. Die letzten Fraktionen bestanden aus fast reinem Dibrom-cyclohexanon vom Schmp. 37°. (Aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert: große, farblose Kristalle.) Die mittleren Fraktionen wurden mit Äther gewaschen, in dem sich die niedriger schmelzende Substanz leichter löst, und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand noch einmal fraktioniert kristallisiert. Es wurden 13.2 g (25% d. Th.) des höher schmelzenden und 15 g (28% d. Th.) des niedriger schmelzenden Dibrom-cyclohexanons erhalten. Letzteres wurde analysiert.

$C_6H_8OBr_2$ (256.0) Ber. C 28.15 H 3.15 Gef. C 28.22 H 3.24

Cyclohexandion-(1.2): 56 g Selendioxyd wurden in 150 ccm Methanol gelöst. Zu dieser oft etwas trüben Lösung wurden 212 ccm Benzol und 60 g Cyclohexanon hinzugefügt. Nach 2stdg. gelindem Sieden im Wasserbad wurde der größte Teil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei die Wasserbadtemperatur 60° nicht übersteigen durfte. Der Rest wurde vom ausgeschiedenen Selen abdekantiert, dieses mehrmals mit Methanol gewaschen und die Waschflüssigkeit zusammen mit der Lösung i. Vak. fraktioniert destilliert (Flüssigkeitstheizbad!). Nach einem cyclohexandionhaltigen Vorlauf gingen bei 78–80°/12 Torr 20 g farblosen Cyclohexandions über, das nach einiger Zeit erstarrte. Schmp. 38–40°. Ausb. 36%.

357. Richard Kuhn und Reinhard Brossmer: Abbau der Lactaminsäure zu *N*-Acetyl-D-glucosamin

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

Lactaminsäure hat die Bruttoformel $C_{11}H_{19}O_9N$. Unter Abspaltung von CO_2 und von 2 weiteren C-Atomen läßt sie sich zu *N*-Acetyl-D-glucosamin, $C_8H_{15}O_6N$, abbauen.

Durch alkalische Verseifung von Lactaminsäure-methylester (Methoxyverbindung der Lactaminsäure)¹⁾ sowie durch saure Hydrolyse der *O*-Acetyl-lactaminsäure-lactose²⁾ konnte dieselbe Carbonsäure gewonnen werden. Die jetzt vorliegenden Elementaranalysen sprechen dafür, daß ihr die Formel $C_{11}H_{19}O_9N$ zukommt. Nach Bruttoformel, Schmp. (183–185°, Zers.), Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25}$: -31° ($c = 1$, H_2O), IR-Spektrum, Debye-Scherrer-Linien, sowie in den Farbreaktionen mit *p*-Dimethylamino-benz-

¹⁾ R. Kuhn, R. Brossmer u. W. Schulz, Chem. Ber. 87, 123 [1954].

²⁾ R. Kuhn u. R. Brossmer, Angew. Chem. 68, 211 [1956]; Chem. Ber. 89, 2013 [1956].