

stark beschleunigt wurde. So ist es zu erklären, daß die in der Tabelle aufgeführten Werte für die BWS-Ausbeute bei Anwesenheit von Aluminiumsalzen in keinem Verhältnis zum gebildeten Kohlendioxyd stehen.

Anschließend wurden die einzelnen Destillationsrückstände mit Äther gründlich extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein dunkelgelbes Öl, welches unter Normaldruck destilliert wurde. Einem kurzen wäßrigen Vorlauf folgte das gebildete BWS-Anhydrid, welches zwischen 230 und 248° überging. Meta-BTS, auf die gleiche Weise erhitzt, liefert außer geringen Mengen eines dunkelbraunen Zersetzungsproduktes keine destillierbaren Produkte.

GERWALT ZINNER

Zur Chemie des *N*-Hydroxy-piperidins, VI¹⁾

Über die angebliche „*p*-Nitrophenylhydrazin-Verbindung des Carbanilido-piperidinoxyds“ von Wolfenstein

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Bei der Umsetzung mit *p*-Nitrophenylhydrazin wird die *N*-Acyloxy-Bindung des *O*-Anilinoformyl-*N,N*-pentamethylen-hydroxylamins (II) aufgespalten, und es entsteht nicht die von WOLFFENSTEIN angenommene Verbindung III, sondern das Semicarbazid VI. Eine gleichartige Reaktion wird auch von entsprechenden anderen Hydroxylamin-Derivaten gegeben.

Durch Anlagerung von *N*-Hydroxy-piperidin (I) an Phenylisocyanat erhielten F. HAASE und R. WOLFFENSTEIN²⁾ *O*-Anilinoformyl-*N,N*-pentamethylen-hydroxylamin (II), welches mit *p*-Nitrophenylhydrazin eine Verbindung lieferte, der sie nur auf Grund der Stickstoff-Bestimmung die Formel III zuschrieben. Diese Verbindung wurde von der BEILSTEIN-REDAKTION nur mit Bedenken als „*O*-Piperidino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid“ vermerkt und in einer Fußnote als „ ω -[4-Nitrophenyl]-carbaminsäure-Derivat des *N*-Oxy-piperidins (IV)“³⁾ vermutet.

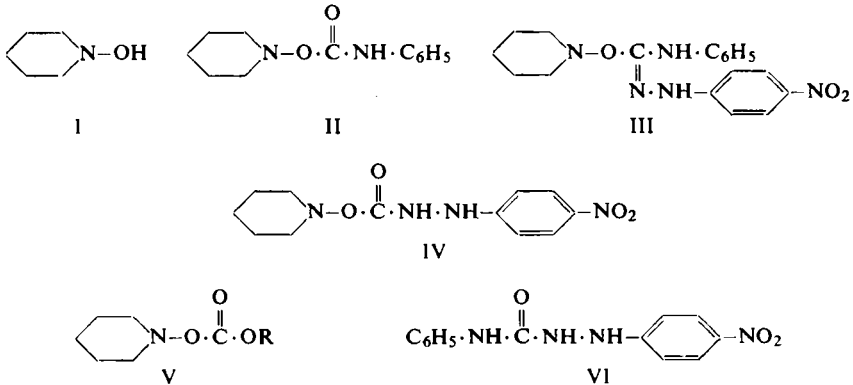
Der Stickstoff-Gehalt berechnet sich für III zu 19.71 %, für IV zu 19.99 %.

¹⁾ a) V. Mitteil.: G. ZINNER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., im Druck; b) IV. Mitteil.: G. ZINNER, Chem. Ber. 91, 302 [1958]; c) III. Mitteil.: G. ZINNER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 291/63, 7 [1958].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3228 [1904]. Hier wird II als „Carbanilido-piperidinoxyd“ bezeichnet.

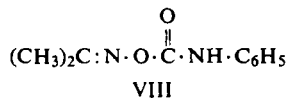
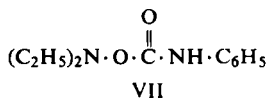
³⁾ Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, Bd. XX, S. 81.

Auf Grund der Erfahrungen mit den von mir erhaltenen Estern V^{1b, 4)} war nicht zu erwarten, daß in II, dem entsprechenden Anilid, die *N*-Acyloxy-Bindung fester als die Anilid-Bindung sein sollte; auch zeigten die Ester V selbst keine entsprechende Reaktion. Beim Nacharbeiten des Versuchs von WOLFFENSTEIN wurde nun gefunden, daß die reine, mehrmals umkristallisierte Substanz Schmelzpunkt⁵⁾ und C, H, N-Analyse- und -daten des 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-semicarbazids (VI) zeigt.



Dabei ist zu bemerken, daß die aus *p*-Nitrophenylhydrazin und Phenylisocyanat erhaltene Verbindung VI⁶⁾ fast farblose Nadeln bildet, die aus II erhaltenen Nadeln aber auch nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schwach gelblich gefärbt blieben. Jedoch ergab sich im Misch-Schmelzpunkt beider Präparate keine Depression.

Die Reaktion verläuft demnach unter Spaltung der *N*-Acyloxy-Bindung und ist daher als eine Umacylierung der Anilinoformyl-Gruppe vom Hydroxylamin-Sauerstoff an den Hydrazin-Stickstoff zu betrachten. Da die Substitution der NH₂-Gruppe des Hydroxylamins dabei ohne Bedeutung ist, konnte die gleiche Reaktion auch mit den *O*-Anilinoformyl-Verbindungen des *N,N*-Djäthyl-hydroxylamins (VII) und Acetonoxims (VIII) durchgeführt werden. Aus VIII wurden fast ebenso farblose Nadeln erhalten wie aus dem authentischen Präparat. Eine Bildung von Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon wurde nicht beobachtet.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gilt mein Dank für eine Sachbeihilfe.

4) G. ZINNER, Angew. Chem. 69, 204 [1957].

5) WOLFFENSTEIN l.c.²⁾ beschreibt die durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigte Substanz als ein „gelbes amorphes Pulver vom Schmp. 211°“. Die mehrmals aus Äthanol umkristallisierte Substanz schmilzt unter Zers. bei 220–221°.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-semicarbazid (VI), erhalten nach BORSCHÉ und RECLAIRE⁶⁾, bildet nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol fast farblose Kristalle vom Schmp. 220–222° (Zers.), die beim Verreiben im Mörser eine nach einigen Stdn. verblassende gelbe Färbung annehmen.

Umsetzungen von *p*-Nitrophenylhydrazin mit *O*-Anilinoformyl-*N,N*-pentamethylen-hydroxylamin (II) bzw. *O*-Anilinoformyl-*N,N*-diäthyl-hydroxylamin (VII) 1b) bzw. *O*-Anilinoformyl-acetonoxim (VIII) ⁷⁾: In 50 ccm Äthanol wurden 0.70 g *p*-Nitrophenylhydrazin mit 1.10 g II bzw. 1.05 g VII bzw. 1.00 g VIII 2 Stdn. unter Rückfluß im Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Kristalle ab, die mit eisgekühltem Äthanol gewaschen wurden. Ausb. 0.60 g (45% d. Th.) bzw. 0.55 g (41% d. Th.) bzw. 0.75 g (55% d. Th.). Die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhaltenen gelblichen Kristalle schmolzen bei 220–221° (Zers.) bzw. 219–221° (Zers.) bzw. 220–223° (Zers.). Die aus VIII erhaltenen Kristalle waren fast farblos. Die Misch-Schmelzpunkte mit authent. VI waren ohne Depression.

Ber. f. III:	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₃ (355.4)	C 60.83	H 5.96	N 19.71
Ber. f. IV:	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ (280.3)	C 51.42	H 5.76	N 19.99
Ber. f. VI:	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₃ (272.3)	C 57.35	H 4.44	N 20.58
Gef. (Präp. aus II)		C 57.43	H 4.54	N 20.78
Gef. (Präp. aus VII)		C 57.86	H 4.62	N 20.52
Gef. (Präp. aus VIII)		C 57.32	H 4.73	N 20.74

⁶⁾ Nach W. BORSCHÉ und A. RECLAIRE, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3806 [1907], „Gelblich-weiße Nadelchen, Schmp. 220°“.

⁷⁾ H. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 3101 [1889].

BURCKHARDT HELFERICH und GÜNTHER DUVE

Zur Synthese von Glykosiden, II¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. Mai 1958)

Es wird die Synthese des Methyl- β -(*cis*)-D-mannopyranosids²⁾ nach einer neuen Methode beschrieben.

Ausgehend von den zuerst von F. MICHEEL und G. BAUM³⁾ hergestellten 1-Tri-methylbenzoyl-Derivaten der β -D-Glucose und der β -D-Galaktose ist vor kurzem eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von α -Glucosiden und α -Galaktosiden

¹⁾ I. Mittel.: B. HELFERICH und D. V. KASHELIKAR, Chem. Ber. **90**, 2094 [1957].

²⁾ H. S. ISBELL und H. L. FRUSH, J. Res. nat. Bur. Standards **24**, 144 [1940]; J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1046 [1924].

³⁾ Chem. Ber. **88**, 2020 [1955]; F. MICHEEL und A. KLEMER, ebenda **91**, 663 [1958], Anm. 4.