

brauch an Perjodat ermittelt werden soll, entnimmt man 10 ccm der Lösung und gibt diese in eine Mischung von 10 ccm einer 20-proz. Kaliumjodidlösung und 10 ccm einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach 10 Min. wird das ausgeschiedene Jod, das der nicht verbrauchten Menge an Perjodat äquivalent ist, mit 0.1 *n* Natriumarsenit unter Zusatz von Stärke als Indikator titriert. Vor dem Versuch wird der praktische Gehalt des Natriumperjodates durch Titration mit Natriumarsenit ermittelt.

Zur Bestimmung der gebildeten Ameisensäure werden 10 ccm der Reaktionslösung zu 20 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm reinstem Äthylenglykol gegeben und nach 20 Min. mit 0.1 *n* NaOH gegen eine Mischung von Methylrot und Methylenblau (Umschlag von Rotviolett nach Grün) als Indikator titriert.

Chromatographie der Monobenzoyl-aldosen: Die Chromatographie wird nach einer früher angegebenen Arbeitstechnik¹²⁾ mit Papier von Schleicher & Schüll 2043 b bei 20° mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) im aufsteigenden Verfahren durchgeführt. Die Zucker werden auf dem Papier mit Anilinphthalat sichtbar gemacht. Die *R*_{TC}-Werte einiger Monobenzoyl-aldosen sind im allgemeinen Teil angegeben.

¹²⁾ R. NÜSKE, G. HÖSEL, H. VENNEN und H. ZINNER, *Biochem. Z.* **329**, 346 [1957].

HELMUT ZINNER, WILLY BOCK und HANS-PETER KLÖCKING

Derivate der Zucker-mercaptale, XVI¹⁾

Methylphenylhydrazone und Phenyllosazone der Monobenzoyl-aldosen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 20. Februar 1959)

Die Methylphenylhydrazone der Monobenzoyl-aldosen liegen im kristallisierten und gelösten Zustand nur als Schiffsche Basen vor, sie zeigen keine Mutarotation und lassen sich zu 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose- bzw. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose-methylphenylhydrazonen acetylieren, deren Struktur durch Synthese bewiesen wird. Die aus Monobenzoyl-aldose-phenylhydrazonen mit Phenylhydrazin darstellbaren Monobenzoyl-aldose-phenyllosazone werden sehr leicht zu Aldose-phenyllosazonen und Benzoesäure hydrolysiert.

5-Benzoyl-pentosen und 6-Benzoyl-hexosen (I) lassen sich aus Monobenzoyl-aldose-mercaptalen durch Abspalten von Mercaptan oft nur als unreine Rohprodukte gewinnen, die dann über Phenylhydrazone oder *p*-Nitro-phenylhydrazone gereinigt werden²⁾. In diesem Zusammenhang untersuchten wir weitere Hydrazone der Mono-

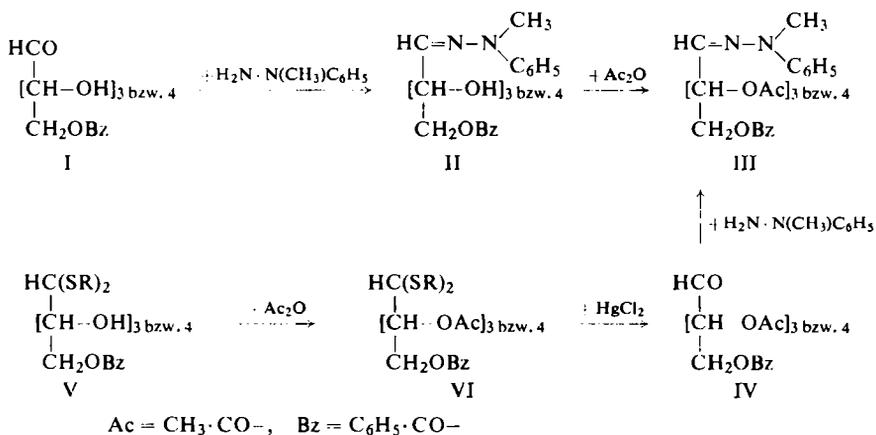
¹⁾ XV. Mittel.: H. ZINNER, W. BOCK und H.-P. KLÖCKING, *Chem. Ber.* **92**, 1307 [1959], vorstehend.

²⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, *Chem. Ber.* **90**, 500 [1957].

benzoyl-aldosen und fanden, daß auch die Methylphenylhydrazone (II) verhältnismäßig gut kristallisieren.

Die Methylphenylhydrazone wie auch die Phenyl- und *p*-Nitro-phenylhydrazone der Monobenzoyl-aldosen zeigen in Pyridin keine Mutarotation. Das deutet darauf hin, daß die Verbindungen nicht nur im kristallisierten Zustand, sondern auch in Lösung in einer einheitlichen Form vorliegen. Sie können theoretisch die Struktur von Schiffischen Basen oder aber die von *N*-Glykosiden besitzen. Die Aufklärung der Struktur ist hier insofern reizvoll, als es dadurch möglich ist, den Einfluß eines Substituenten in ω -Stellung des Zuckers auf die Struktur der Hydrazone zu studieren.

Die Struktur von Hydrazonen wird einmal durch den Zucker, der dem Hydrazon zugrunde liegt, und weiterhin auch von der Hydrazinkomponente bestimmt. So kennt man von der Glucose in kristallisiertem Zustand drei isomere Phenylhydrazone³⁾, von denen zwei *N*-Glykoside sind, das dritte eine Schiffische Base ist. In Lösung zeigen alle drei Mutarotation bis zu einem konstanten Endwert. Nach Einstellung des Endwertes liegt in Lösung keine Schiffische Base mehr vor, denn die Formazanreaktion, die für Schiffische Basen charakteristisch ist, fällt negativ aus⁴⁾. Das Phenylhydraton der Galaktose ist in kristallisiertem Zustand eine Schiffische Base⁵⁾ und lagert sich in Lösung zum größten Teil in *N*-Glykoside um, denn man erhält ein Formazan nur in einer Ausb. von etwa 20%⁴⁾.



Der Einfluß der Hydrazinkomponente kommt darin zum Ausdruck, daß die Isonicotinylhydrazone der Aldosen⁶⁾ in Lösung in beiden Formen nebeneinander, die *p*-Halogen-benzolsulfonylhydrazone⁷⁾ nur als *N*-Glykoside auftreten. Letztere geben keine Formazanreaktion⁸⁾.

³⁾ R. BEHREND und F. LOHR, Liebigs Ann. Chem. **362**, 78 [1908]; Z. H. SKRAUP, Mh. Chem. **10**, 401 [1889].

⁴⁾ L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4297 [1955].

⁵⁾ M. L. WOLFROM und C. C. CHRISTMAN, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3413 [1931].

⁶⁾ H. ZINNER und W. BOCK, Chem. Ber. **89**, 1124 [1956].

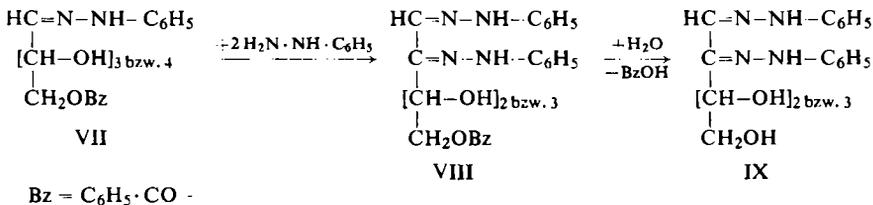
⁷⁾ H. ZINNER, H. BRENKEN, W. BRAUN, I. FALK, E. FECHTNER und E. HÄHNER, Liebigs Ann. Chem. [1959], im Druck.

⁸⁾ H. BRENKEN, Dissertat. Univ. Rostock 1958.

Die Benzoylgruppe in 5- bzw. 6-Stellung der Aldosen übt einen starken Einfluß auf die Struktur der Phenyl-, *p*-Nitrophenyl- und der Methylphenylhydrazone aus. Die genannten Hydrazone der Monobenzoyl-aldosen treten im kristallisierten und gelösten Zustand nur als Schiffsche Basen auf, denn sie zeigen keinerlei Mutarotation, und die Methylphenylhydrazone (II) ergeben beim Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin nur 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-*al*-pentose- bzw. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-*al*-hexose-methylphenylhydrazone (III), deren Struktur durch Synthese aus 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-*al*-pentosen bzw. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-*al*-hexosen (IV) mit Methylphenylhydrazin bewiesen wird.

Analog versuchten wir, den Strukturbeweis für einige Phenyl- und *p*-Nitrophenylhydrazone zu führen. Wegen fehlender Kristallisationsfähigkeit war es aber nicht möglich, die Benzoyl-acetyl-aldose-hydrazone (analog III) analysenrein zu gewinnen. Da die auf den beiden oben angegebenen Wegen dargestellten Benzoyl-acetyl-aldosehydrazone aber etwa gleiche spezif. Drehungen zeigen, ist anzunehmen, daß sie ebenfalls Schiffsche Basen sind.

Die für die oben gebrachte Strukturaufklärung benötigten 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-*al*-pentosen und 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-*al*-hexosen (IV) lassen sich als reine, z. T. kristallisierte Verbindungen darstellen, indem man die Monobenzoyl-aldose-mercaptale (V) zunächst zu 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose- bzw. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose-mercaptalen (VI) acetyliert¹⁾ und dann daraus Mercaptan abspaltet. Die Abspaltung führt man am besten nach F. WEYGAND und Mitarbb.⁹⁾ mit Brom durch, wenn die gebildeten Benzoyl-acetyl-*al*-aldosen (IV) kristallisieren. Fallen diese sirupös an, so lassen sie sich nur schwer von den bei der Reaktion entstehenden Dialkyldisulfiden abtrennen; dann spaltet man das Mercaptan günstiger mit Quecksilber(II)-chlorid ab.



Eine Benzoylgruppe in ω -Stellung der Aldosen beeinflusst auch die Bildung und die Stabilität der Phenyllosazone. Schon E. FISCHER und H. NOTH¹⁰⁾ untersuchten die Umsetzung der 6-Benzoyl-glucose mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Sie erhielten dabei aber nicht das erwartete Phenyllosazon der 6-Benzoyl-glucose (VIII), sondern das der Glucose (IX). Die genannten Autoren berichten darüber¹⁰⁾: „Nach dem geschilderten Verlaufe der Reaktion ist es möglich, daß zuerst ein benzyliertes Phenyllosazon entsteht, das nachträglich der Spaltung in Benzoesäure und Phenyllosazon unterliegt. Wir haben uns vergeblich bemüht, den Beweis hierfür zu finden“. Diesen Beweis konnten wir jetzt durch Isolieren der Zwischenprodukte und Untersuchen ihrer Eigenschaften erbringen.

⁹⁾ F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und H. ZIEMANN, Chem. Ber. **91**, 1040 [1958].

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 321 [1918].

Aus den Monobenzoyl-aldosen (I) erhält man zunächst mit 1 Mol. Phenylhydrazin in Äthanol reine Monobenzoyl-aldose-phenylhydrazone (VI) in guten Ausbeuten^{2, 11)}. Wenn man diese Hydrazone in gepufferter, essigsaurer Lösung mit 2 Moll. Phenylhydrazin 60 Min. auf 90–100° erwärmt, so kristallisieren beim Abkühlen die Monobenzoyl-aldose-phenylosazone (VIII) aus, die sich durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser reinigen lassen. Die Monobenzoyl-aldose-phenylosazone (VIII) werden außerordentlich leicht unter Bildung von Aldose-phenylosazonen (IX) und Benzoesäure hydrolysiert. Diese Hydrolyse tritt schon ein, wenn man bei der Darstellung die Reaktionslösung länger als angegeben stehenläßt oder beim Umkristallisieren zu stark erhitzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6-Benzoyl-hexose- und 5-Benzoyl-pentose-methylphenylhydrazone (II)

1. *6-Benzoyl-D-galaktose-methylphenylhydrazon*: 1.0 g *6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrat* wird in 40 ccm absol. Äthanol gelöst, mit einigen Tropfen Eisessig, 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 0.5 ccm *Methylphenylhydrazin* versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Rohprodukt auszukristallisieren; man läßt dann noch einige Stdn. im Eisschrank stehen, saugt ab, wäscht mit Äthanol und mit Äther und kristallisiert aus etwa 200 ccm absol. Äthanol um. Ausb. 0.86 g (67 % d. Th.) farblose Nadelchen, Schmp. 177–178°, $[\alpha]_D^{20}$: +15.0° ($c = 1.57$, in Pyridin).

$C_{20}H_{24}N_2O_6$ (388.4) Ber. C 61.83 H 6.23 N 7.21 Gef. C 61.95 H 6.16 N 7.49

2. *6-Benzoyl-D-glucose-methylphenylhydrazon*: 1.0 g *6-Benzoyl-D-glucose* wird in 20 ccm absol. Äthanol wie zuvor umgesetzt. Man läßt die Reaktionslösung 3 Stdn. bei 20° stehen, gibt dann 50 ccm Chloroform hinzu, wäscht die Lösung mit Wasser, Kaliumhydrogensulfatlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, der beim Verreiben mit absol. Äthanol kristallisiert. Man kristallisiert durch Auflösen in absol. Äthanol und Zugabe von Äther und Petroläther um. Ausb. 0.8 g (59 % d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 115–116°, $[\alpha]_D^{20}$: –2.8° ($c = 3.75$, in Pyridin).

$C_{20}H_{24}N_2O_6$ (388.4) Ber. C 61.83 H 6.23 N 7.21 Gef. C 62.05 H 6.26 N 7.31

3. *5-Benzoyl-D-arabinose-methylphenylhydrazon* wird aus 1.0 g *5-Benzoyl-D-arabinose* in 20 ccm absol. Äthanol wie oben dargestellt. Das Rohprodukt kristallisiert nach kurzer Zeit aus. Man läßt noch einige Stdn. im Eisschrank stehen, saugt ab, wäscht mit Petroläther und kristallisiert aus absol. Äthanol um. Ausb. 0.7 g (49 % d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 130°, $[\alpha]_D^{20}$: +5.0° ($c = 1.12$, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}N_2O_5$ (358.4) Ber. C 63.67 H 6.19 N 7.82 Gef. C 63.57 H 6.25 N 7.72

4. *5-Benzoyl-D-lyxose-methylphenylhydrazon* wird aus 1.0 g *5-Benzoyl-D-lyxose* wie unter 2. dargestellt. Das sirupöse Rohprodukt wird durch Auflösen in Äthanol, Versetzen mit Wasser bis zur Trübung und Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert. Diese Reinigung wird zweimal wiederholt. Ausb. 0.43 g (31 % d. Th.) farblose Nadelchen, Schmp. 136–137°, $[\alpha]_D^{20}$: +19.1° ($c = 0.71$, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}N_2O_5$ (358.4) Ber. C 63.67 H 6.19 N 7.82 Gef. C 63.45 H 6.29 N 7.53

¹¹⁾ TH. LIESER und R. SCHWEIZER, Liebigs Ann. Chem. **519**, 271 [1935].

5. *5-Benzoyl-D-ribose-methylphenylhydrazon* erhält man aus 1.0 g *5-Benzoyl-D-ribose*, wie unter 4. beschrieben. Ausb. 0.48 g (34 % d. Th.) farblose Nadelchen, Schmp. 132°, $[\alpha]_D^{25}$: -25.4° ($c = 0.37$, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}N_2O_5$ (358.4) Ber. C 63.67 H 6.19 N 7.82 Gef. C 63.85 H 6.40 N 7.85

6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose- und 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose-methylphenylhydrazone (III)

a) 0.002 Mol eines *Monobenzoyl-aldose-methylphenylhydrazons* werden mit 2.5 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm Pyridin bei 20° acetyliert. Dann gießt man in 120 ccm Wasser. Dabei fällt das Rohprodukt in Flocken oder als Sirup aus, der aber bald erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert um. Die Verbindungen kristallisieren in Nadeln. Das sirupöse Ribosederivat wird durch Auflösen in Äthanol, Behandeln mit Aktivkohle, Filtrieren und Eindampfen zu einem Sirup gereinigt. Die einzelnen Vertreter zeigt die Tab., die Ausbeuten sind unter a) angegeben.

b) 0.002 Mol einer *6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-al-D-hexose* oder einer *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-D-pentose* (siehe unten) werden unter Erwärmen in 12 ccm absol. Äthanol gelöst, mit einigen Tropfen Eisessig, 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 0.5 ccm *Methylphenylhydrazin* versetzt. Man läßt 12 Stdn. bei 20° stehen, wobei die Derivate der Galaktose und der Arabinose zu kristallisieren beginnen, stellt dann noch einige Stdn. in den Eisschrank, saugt ab und kristallisiert um. Die Derivate der Glucose und der Ribose kristallisieren aus der Reaktionslösung nicht aus. Diese werden daher mit 60 ccm Äther aufgenommen, mit Wasser, einer Kaliumhydrogensulfatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zu einem Sirup eingedampft. Das Glucosederivat kristallisiert beim Verreiben mit wenig absol. Äthanol; das Ribosederivat wird durch Lösen in Äthanol, Behandeln mit Aktivkohle, Filtrieren, Eindampfen und Trocknen i. Vak. gereinigt. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tab. unter b) angegeben.

**6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose- und
5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose-methylphenylhydrazone**

Derivat der	umkrist. aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H N
D-Galaktose	absol. Äthanol	a) 82 b) 63	149–150	+22.6° ($c = 3.22$)	$C_{28}H_{32}N_2O_{10}$ (556.6)	Ber. 60.42 5.80 5.03 Gef. 60.29 5.99 5.26
D-Glucose	absol. Äthanol	a) 87 b) 42	122–123	+148.0° ($c = 0.99$)	$C_{28}H_{32}N_2O_{10}$ (556.6)	Ber. 60.42 5.80 5.03 Gef. 60.22 5.93 5.16
D-Arabinose	Äther und Petroläther	a) 64 b) 21	81–83	+2.7° ($c = 3.32$)	$C_{25}H_{28}N_2O_8$ (484.5)	Ber. 61.97 5.83 5.78 Gef. 61.96 5.93 5.78
D-Ribose	—	a) 54 b) 32	Sirup	+18.8° ($c = 0.24$) ¹²⁾	$C_{25}H_{28}N_2O_8$ (484.5)	Ber. 61.97 5.83 5.78 Gef. 61.99 6.35 5.91

6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-al-hexosen und 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-pentosen (IV)

1. *6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-al-D-galaktose-äthylhalbacetal*: 2.79 g (0.005 Mol) *6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal*¹⁾ werden in 50 ccm 75-proz. Essigsäure gelöst. Dann gibt man eine Lösung von 0.51 ccm Brom in 20 ccm 75-proz. Essigsäure hinzu und gleich darauf 4.1 g Natriumacetat·3H₂O. Nach 10 Min. wird die Lösung mit 70 ccm Wasser verrührt und zum Entfernen des Diäthylsulfides zweimal mit je 60 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Dann neutralisiert man die wäbr. Phase mit Natriumhydrogencarbonat, extrahiert dreimal mit je 50 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser,

¹²⁾ Diese Drehung wurde in Methanol gemessen.

trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Der kristalline Rückstand wird aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (60 % d. Th.) Blättchen, Schmp. 135–136°, $[\alpha]_D^{20}$: -14.4° ($c = 2.34$, in Chlf.).

$C_{23}H_{30}O_{12}$ (498.5) Ber. C 55.41 H 6.07 Gef. C 55.47 H 5.86

2. *6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-al-D-glucose*: 2.9 g (0.005 Mol) *6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-D-glucose-di-n-propylmercaptal*¹⁾ werden in 40 ccm Aceton mit 3 ccm Wasser, 5 g gelbem Quecksilberoxyd und 5 g *Quecksilber(II)-chlorid* 6 Stdn. bei 20° und 30 Min. bei 50 gerührt. Dann wird filtriert, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat bei Gegenwart von Quecksilberoxyd i. Vak. eingedampft. Dann extrahiert man den Rückstand viermal mit je 25 ccm Chloroform, wäscht den Extrakt mit *n* KJ und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem amorphen Pulver ein, das bei 35°/15 Torr über Paraffin getrocknet wird. Ausb. 1.58 g (70 % d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: $+18.8^\circ$ ($c = 2.91$, in Chlf.).

$C_{21}H_{24}O_{11}$ (452.4) Ber. C 55.75 H 5.35 Gef. C 55.44 H 5.48

3. *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-D-arabinose*: 2.6 g (0.005 Mol) *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-D-arabinose-di-n-propylmercaptal*¹⁾ werden behandelt, wie unter 1. beschrieben. Das sirupöse Rohprodukt wird aus Äther/Petroläther kristallisiert erhalten. Ausb. 0.7 g (37 % d. Th.) Nadeln, Schmp. 70–71°, $[\alpha]_D^{20}$: $+62.8^\circ$ ($c = 1.48$, in Chlf.).

$C_{18}H_{20}O_9$ (380.4) Ber. C 56.84 H 5.30 Gef. C 57.12 H 5.41

4. *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-D-xylose* wird aus 2.43 g (0.005 Mol) *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-D-xylose-diäthylmercaptal*¹⁾ wie unter 2. dargestellt. Das sirupöse Rohprodukt wird in Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt, filtriert und wieder eingedampft. Die Verbindung wird durch Lösen in wenig Äther und Eindampfen der Lösung bei 35°/15 Torr als amorphes Pulver erhalten. Ausb. 1.43 g (75 % d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: $+2.8^\circ$ ($c = 2.21$, in Chlf.).

$C_{18}H_{20}O_9$ (380.4) Ber. C 56.84 H 5.30 Gef. C 57.10 H 5.50

5. *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-D-lyxose* wird aus 3.35 g (0.005 Mol) *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-D-lyxose-dibenzylmercaptal*¹⁾ wie unter 4. gewonnen. Ausb. 1.0 g (52 % d. Th.) Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -10.7° ($c = 0.66$, in Chlf.).

$C_{18}H_{20}O_9$ (380.4) Ber. C 56.84 H 5.30 Gef. C 57.01 H 5.47

6. *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-al-D-ribose* erhält man aus 2.43 g (0.005 Mol) *5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-D-ribose-diäthylmercaptal*¹³⁾, wie unter 4. angegeben. Ausb. 1.52 g (80 % d. Th.) amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20}$: $+7.1^\circ$ ($c = 3.04$, in Chlf.). Lit.¹³⁾: keine Angabe von Eigenschaften.

$C_{18}H_{20}O_9$ (380.4) Ber. C 56.84 H 5.30 Gef. C 57.17 H 5.62

6-Benzoyl-hexose- und 5-Benzoyl-pentose-phenylosazone (VIII)

1. *6-Benzoyl-D-galaktose-phenylosazon*: 0.53 g *6-Benzoyl-D-galaktose-phenylhydrizon*²⁾ werden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure mit 10 g krist. Natriumacetat und 2.0 ccm *Phenylhydrazin* 60 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Dann kühlt man auf 20° ab, wobei Kristallisation eintritt, läßt 60 Min. in einem Eisbad stehen, saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit Wasser, kristallisiert vorsichtig aus Äthanol/Wasser um und trocknet i. Vak. Ausb. 0.17 g (26 % d. Th.) gelbe Nadelchen, Schmp. 192° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: $+85.4^\circ$ ($c = 1.25$, in Pyridin).

$C_{25}H_{26}N_4O_5$ (462.5) Ber. C 64.92 H 5.67 N 12.12 Gef. C 64.95 H 5.63 N 12.05

2. *6-Benzoyl-D-glucose-phenylosazon* wird aus 0.53 g *6-Benzoyl-D-glucose-phenylhydrizon*²⁾ wie zuvor dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser

¹³⁾ G. W. KENNER, H. J. RODDA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1949, 1613.

gereinigt. Ausb. 0.2 g (30 % d. Th.) gelbe Nadelchen, Schmp. 190° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: -122.4° ($c = 0.78$, in Pyridin).

$C_{25}H_{26}N_4O_5$ (462.5) Ber. C 64.92 H 5.67 N 12.12 Gef. C 65.09 H 5.70 N 12.07

3. *5-Benzoyl-D-arabinose-phenylosazon* erhält man aus 0.50 g *5-Benzoyl-D-arabinose-phenylhydrason*¹⁾, wie unter 1. angegeben. Ausb. 0.25 g (40 % d. Th.) gelbes Kristallpulver, Schmp. 161° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: -104.8° ($c = 1.13$, in Pyridin).

$C_{24}H_{24}N_4O_4$ (432.5) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.45 H 5.62 N 13.12

FERDINAND BOHLMANN und PETER HERBST

Polyacetylenverbindungen, XXV¹⁾

Synthesen der Polyine aus *Centaurea ruthenica* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 14. Februar 1959)

Es wird die Synthese der aus *Centaurea ruthenica* L. isolierten Polyine¹⁾ aus γ -Acetoxy-crotonaldehyd bzw. den daraus erhaltenen Acetylen-carbinolen XIX und XX beschrieben. Die anschließende oxydative Verknüpfung mit Propenyl-diacetylen und Allylumlagerung zum 1.2-Diol bzw. direkt zum Chloracetat liefert nach Veresterung bzw. Verseifung die außer dem Chloracetat III natürlich vorkommenden Polyine IV und II. Die IR-Spektren dieser Racemate sind von denen der natürlichen, optisch aktiven Verbindungen nicht zu unterscheiden. Schließlich ist auch der Kohlenwasserstoff I aus *C. ruthenica* L. synthetisch aufgebaut und dadurch wahrscheinlich gemacht worden, daß dieses Polyin identisch ist mit Centaur X₄ aus *C. cyanus* L.²⁾

Bei eingehender Untersuchung von verschiedenen Arten der Gattung *Centaurea* L. hat sich herausgestellt, daß die Sektion *Centaureum* sich wesentlich durch eine Reihe ganz anders gearteter Polyine von den übrigen Sektionen dieser Gattung unterscheidet¹⁾. Aus *Centaurea ruthenica* L. sind 4 verschiedene Polyine isoliert worden, deren Konstitutionen durch Abbaureaktionen weitgehend gesichert werden konnten, und zwar: neben einem Kohlenwasserstoff I, der mit Centaur X₄²⁾ identisch sein könnte, zwei chlorhaltige Verbindungen, das Chlorhydrin II und das Chloracetat III, sowie ein Diacetat (IV)¹⁾.

Zusätzlich sind inzwischen kleine Mengen des Diacetats V durch Chromatographie der Mutterlaugen von IV isoliert worden. Dieses Diacetat ist mit Centaur X₂¹⁾, dem

¹⁾ XXIV. Mittel.: F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. **91**, 1642 [1958].

²⁾ N. LÖFGREN, Acta chem. scand. **3**, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda **6**, 1024 [1952].