

SUMMARY.

With the aid of the isotope-dilution method we were able to show that both, man and dog, cannot oxidize oleic acid on the double bond with formation of azelaic acid. Healthy subjects excreted the deuterio azelaic acid with unchanged isotope concentration which would not be the case if this dicarboxylic acid was an intermediate product. Also oleyl alcohol, even as acetic acid—or benzoic acid ester, when fed to dogs, will not be metabolized to azelaic acid, but much easier oxidized to fatty acid.

The oxidation of the double bond cannot be obtained by blocking the carboxyl group thus inhibiting β -oxidation. The diethylamid of oleic acid, after being fed to dogs, gives small amounts of succinic acid, which probably are formed by methyl- and following β -oxidation. Evidently the ω -oxidation is easier for the cell than the oxidation of the double bond. After administration of oleic acid N-butylamid and oleic acid anilid no metabolic products could be isolated from the urine.

However, the organism is able to oxidize 9,10-dihydroxystearic acid and 9,10-diketostearic acid to azelaic acid. Different application methods are described and it is shown, that the resorption of the dihydroxy fatty acid is related to a certain degree to the emulsion and melting point of the substance given.

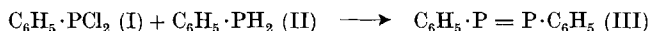
Physiol.-chemisches Institut der Universität Basel.

78. Über Phosphobenzol

von Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(26. I. 52.)

Im Zusammenhang mit strukturehemischen Untersuchungen interessierten wir uns für die Eigenschaften des Phosphobenzols (III), das *H. Köhler & A. Michaelis*¹⁾ 1877 auf folgendem Wege erhalten hatten:



Das Phenylphosphin (II) wurde von diesen Autoren aus Dichlorphenylphosphin (I) durch Verseifung zu phenylphosphiniger Säure und Disproportionierung der letzteren dargestellt²⁾, wobei aus 3 Mol Dichlorphenylphosphin höchstens 1 Mol Phenylphosphin erhalten werden kann. Es gelang nicht, Dichlorphenylphosphin direkt zu Phenylphosphin zu reduzieren³⁾.

¹⁾ B. **10**, 807 (1877).

²⁾ Vgl. *A. Michaelis*, B. **7**, 6 (1874); A. **181**, 265 (1876); *H. Köhler & A. Michaelis*, loc. cit.; *H. Lecoq*, Bl. Soc. chim. Belg. **42**, 199 (1933).

³⁾ *A. Michaelis*, B. **7**, 6 (1874).

Wir konnten Dichlorphenylphosphin¹⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid²⁾ direkt und in guter Ausbeute zu Phenylphosphin reduzieren. Dieses Phenylphosphin setzten wir, den Angaben von Köhler & Michaelis³⁾ folgend, mit Dichlorphenylphosphin um. Während jedoch diese Autoren das hierbei entstehende Phosphobenzol als schwach gelbes Pulver beschreiben, erhielten wir diese Verbindung in Form farbloser Kristalle; Smp. (Kofler-Block) ca. 171° (Sintern ab 159°); im geschlossenen Röhrchen Smp. 193°⁴⁾. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Campher ergab den der monomeren Form entsprechenden Wert. Das UV.-Spektrum, in CHCl₃ aufgenommen, ist in Fig. 1 wiedergegeben⁵⁾.

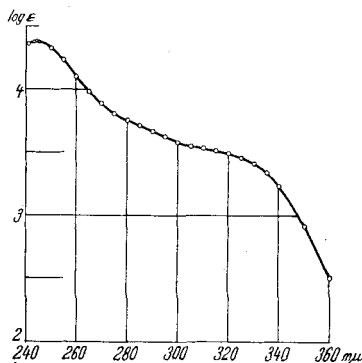


Fig. 1.

UV.-Absorption von Phosphobenzol in Chloroform.

Phenylphosphin (II). In einen trockenen 250 cm³-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Chlorcalciumrohr gibt man 0,2 g LiAlH₄ und destilliert 50 cm³ Äther über CaH₂ durch den Rückflusskühler direkt in den Kolben. Alle Operationen müssen im N₂-Strom ausgeführt werden. Dann ersetzt man einerseits das CaCl₂-Rohr durch einen Tropftrichter, verschliesst andererseits den Kühler mit einem CaCl₂-Rohr und lässt langsam unter Eiskühlung 1,6 g Dichlorphenylphosphin (I) in 30 cm³ abs. Äther zutropfen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erwärmt man noch einige Zeit. Man fügt nun HCl (1:1) bis zur Beendigung der H₂-Entwicklung hinzu, versetzt mit 50 cm³ Äther, gibt das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, trennt die wässrige Lösung ab und schüttelt noch zweimal mit je 50 cm³ Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther wird abdestilliert.

1) Dargestellt nach B. Buchner & L. B. Lockhart, Am. Soc. **73**, 755 (1951).

2) Die Reduktion kann auch mit Lithiumhydrid ausgeführt werden.

3) Loc. cit.

4) Köhler & Michaelis, loc. cit., geben als Smp. 149–150° an; die Unterschiede in Farbe und Smp. dürften auf die grössere Reinheit der von uns verwendeten Ausgangsmaterialien zurückzuführen sein. — Auch das ursprünglich ebenfalls als gelb beschriebene, mit dem Phosphobenzol isostere Arsenobenzol erwies sich als farblose Substanz, vgl. D. R. Lyon & F. G. Mann, Soc. **1945**, 30. — Über Stibiobenzol finden sich nur wenige Literaturangaben: DRP. 268451, C. **1914** I, 309; H. Schmidt, A. **421**, 221 (1920); H. Lecoq, J. pharmac. Belg. **19**, 133 (1937); C. **1937** II, 2987. — Bismutobenzol ist noch unbekannt. — Über asymmetrische Verbindungen dieser Reihe und ihre Disproportionierung vgl. W. Steinkopf & H. Dudek, B. **62**, 2494 (1929).

5) Über die Absorptionskurven des Azobenzols und des Arsenobenzols vgl. J. Eisenbrand, Arch. Pharm. **269**, 683 (1931).

Phosphobenzol (III). Das rohe Phenylphosphin (0,37 g; 37% d.Th.) wird mit der äquivalenten Menge Phenyldichlorphosphin versetzt und die Reaktionsmasse wird nach *Köhler & Michaelis*¹⁾ aufgearbeitet. Man erhält so das Phosphobenzol (III) in farblosen, in Dioxan, Tetrahydro-furan, Chloroform, CS₂, heissem Benzol und Campher löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Kristallen vom Smp. (*Kofler-Block*) ca. 171° (Sintern ab 159°); Smp. in geschlossenem Röhrchen 193°.

5,320 mg Subst. gaben 13,00 mg CO₂ und 2,25 mg H₂O

3,200 mg Subst. gaben 62,7 mg Phosphorammoniummolybdat

C₁₂H₁₀P₂ Ber. C 66,67 H 4,66 P 28,66% Mol.-Gew. 216

Gef. „ 66,68 „ 4,73 „ 28,46% „ 198²⁾

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel); das UV.-Spektrum, aufgenommen von Dr. P. Zoller mit einem *Beckman-Quarz-Spektrophotometer*, Mod. DU, verdanken wir der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel.

Zusammenfassung.

Phenylphosphin wurde durch Reduktion von Dichlorphenylphosphin mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Das daraus gewonnene Phosphobenzol erwies sich — im Gegensatz zu den Literaturangaben — als farblose, kristalline Substanz.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

79. Oxydation einiger Mono- und Disaccharide mit Alkali und Sauerstoff

von E. Hardegger, K. Kreis und H. El Khadem.

(26. I. 52.)

Die Oxydation reduzierender Zucker in alkalischer Lösung mit molekularem Sauerstoff nach *Spengler & Pfannenstiel* führt bekanntlich unter Abspaltung von 1 Mol Ameisensäure zu Aldonsäuren, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Ausgangs-Zucker³⁾. Wie wir kürzlich¹⁾ an der Bereitung sämtlicher stereoisomerer Tetronsäuren zeigten, ist das bezüglich Ausbeute den andern in der Zuckerreihe üblichen Abbaureaktionen mindestens ebenbürtige und meist überlegene Verfahren wegen seiner einfachen Durchführung für die präparative Herstellung schwierig zugänglicher Aldonsäuren recht gut geeignet.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen und in Übereinstimmung mit der Literatur³⁾ bestehen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen je nach Konstitution und Konfiguration der Zucker beträchtliche

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ In Campher bestimmt.

³⁾ Vgl. *Helv.* **34**, 2343 (1951).