

189. Über die katalytische Hydrierung von 4-Aryl-2-oxytetronimiden.

4. Mitteilung über Reduktone¹⁾

von **H. Dahn** und **E. F. Hoegger**²⁾.

(I. VII. 54.)

Stabile Reduktone sind trotz ihrem Doppelbindungssystem $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{C}=\text{O}$ nur schwierig zu hydrieren und geben häufig uneinheitliche Produkte: Triose-Reduktion (Enol-tartronaldehyd) nimmt mit Pt-Katalysatoren nur ca. $\frac{1}{3}$ Mol Wasserstoff auf³⁾; Ascorbinsäure benötigt mit Pt-Katalysator unter 60 atm. bei 35–40° mehrere Tage zur Reduktion bis zur L-Idonsäure⁴⁾³⁾, mit *Raney-Nickel* in Alkohol konnten wir sie bei Zimmertemperatur nicht hydrieren; Reduktinsäure nimmt kaum H_2 auf; ihr Diacetat lieferte mit Pt in Eisessig Mischungen von Mono- und Di-acetoxycyclopentan⁵⁾.

Im Gegensatz zu diesen Reduktionen nahm das synthetische 4-Phenyl-2-oxytetronimid⁶⁾ (I) mit *Raney-Nickel* (W-2) in Alkohol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in 10 Std. genau 2 Mol H_2 auf. Das in 97% Ausbeute gewonnene Hydrierungsprodukt war ein Gemisch, aus dem erst nach achtmaligem Umkristallisieren die schwerer lösliche Komponente vom Smp. 170° rein gewonnen werden konnte.

Dieser Stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ war neutral; er lieferte ein Diacetat und ein Dibenzoat, die beide gegen CrO_3 stabil waren. Unter schärferen Bedingungen wurde durch Wasserabspaltung ein Dibenzoyloxynitril erhalten⁷⁾. Diese Eigenschaften deuten auf ein Dioxy-säureamid hin. Um festzustellen, ob eine α -Oxyamidgruppe vorliegt, wurde der *Weermann'sche* Abbau⁸⁾ mit NaOCl versucht, wobei sich von allen Varianten dieser Reaktion nur diejenige nach *Ault et al.*⁹⁾ als brauchbar erwies, nach dem Abbau die organische Substanz

¹⁾ 3. Mitt.: *H. Dahn & J. S. Lawendel*, *Helv.* **37**, 1318 (1954).

²⁾ Aus der Dissertation *E. F. Hoegger*, Basel 1952.

³⁾ *H. v. Euler, H. Hasselquist & U. Lööv*, *Arkiv f. Kemi* **26 B**, Nr. 5 (1948).

⁴⁾ *F. Michel & K. Kraft*, *Z. physiol. Ch.* **222**, 235 (1933); vgl. *P. Karrer, H. Salomon, R. Morf & K. Schöpp*, *Bioch. Z.* **258**, 4 (1933).

⁵⁾ *T. Reichstein & R. Oppenauer*, *Helv.* **17**, 390 (1934).

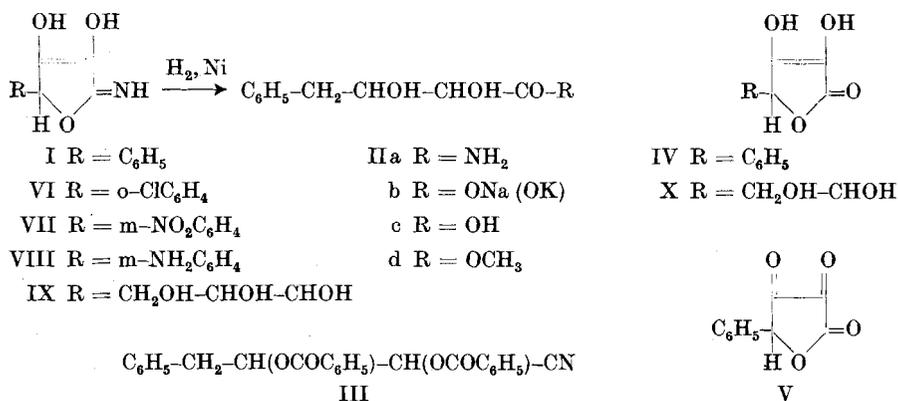
⁶⁾ *H. Dahn, J. S. Lawendel, E. F. Hoegger & E. Schenker*, *Helv.* **37**, 1309 (1954).

⁷⁾ Herstellung von Nitrilen aus Säureamiden mittels Acylchlorid + Pyridin: *A. Pinner*, *B.* **25**, 1434 (1892); *A. W. Titherley*, *Soc.* **85**, 1673 (1904); *J. Mitchell & C. E. Ashby*, *Am. Soc.* **67**, 161 (1945).

⁸⁾ *R. Weermann*, *R.* **37**, 16 (1918).

⁹⁾ *R. G. Ault, W. N. Haworth & E. L. Hirst*, *Soc.* **1934**, 1722.

zuerst zu extrahieren. Wir mussten wegen des hydrophilen Charakters des Abbauproduktes Chloroform-Alkohol-Gemische zur Extraktion anwenden und konnten dann das durch die Eliminationsreaktion¹⁾ entstandene NaOCN in der wässrigen Phase nach Zusatz von Semicarbazid als Hydrazodicarbonamid nachweisen. Der Misserfolg anderer Varianten ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die β -ständige Hydroxylgruppe einen Ringschluss zum cyclischen Urethan (Oxazolidon) ermöglicht¹⁾. – Das Hydrierungsprodukt verbrauchte 1 Mol HJO_4 , ein Zeichen dafür, dass die HO-Gruppen benachbart stehen (die α -Oxysäureamid-Gruppierung, z. B. im Mandelsäureamid, verbraucht kein HJO_4). Der bei dieser Reaktion rasch entstehende Phenylacetaldehyd liess sich am rosenartigen Geruch erkennen und als Dimedonverbindung nachweisen. Entsprechend wurde bei vorsichtiger Einwirkung von CrO_3 auf das Hydrierungsprodukt Phenyllessigsäure erhalten.



Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das Hydrierungsprodukt vom Smp. 170° γ -Phenyl- α, β -dioxy-butylamid (β -Benzylglycerinsäureamid; IIa) ist; in Übereinstimmung damit zeigt sein Absorptionsspektrum Ähnlichkeit mit dem des Toluols²⁾.

Das bei der Benzoylierung unter verschärften Bedingungen erhaltene Nitril ist entsprechend als III zu formulieren.

Das Amid IIa wurde durch methanolische NaOH oder KOH in die kristallisierten Salze (IIb) der γ -Phenyl- α, β -dioxybuttersäure verwandelt. Die daraus bereitete freie Säure IIc konnte aus wässriger Lösung mit den üblichen Lösungsmitteln nicht extrahiert werden, sondern nur mit Hilfe von Chloroform-Äthanol (3:2). Leichter gelang die Gewinnung der kristallisierten Säure IIc vom Smp. 108° durch Ionenaustausch an einer Säule von Amberlite IR-120 (H-Form). Die Verseifung des Amids IIa war ohne Umlagerung vor sich gegangen,

¹⁾ C. L. Arcus & D. B. Greenwood, Soc. 1953, 1937.

²⁾ R. A. Morton & A. L. Stubbs, Soc. 1940, 1347.

denn die Säure IIc konnte über ihren Methylester II d in das Amid II a zurückverwandelt werden.

Die im rohen Hydrierungsgemisch neben II a in geringerer Menge vorliegende leichter lösliche Komponente konnte nicht rein isoliert werden. Eine besonders niedrig schmelzende Fraktion lieferte bei der Verbrennungsanalyse und bei der Titration mit HJO_4 (\rightarrow Phenylacetaldehyd) die gleichen Werte wie II a, woraus zu schliessen ist, dass es sich um ein Stereoisomeres handelt. γ -Phenyl- α, β -dioxybutyramid kann in 2 Racematen auftreten; nimmt man an, dass die Addition an die Doppelbindung von I wie gewöhnlich¹⁾ überwiegend in cis-Stellung erfolgt, so wäre dem Isomeren vom Smp. 170° , das die Hauptmenge ausmacht, die erythro-Konfiguration zuzuweisen. In den leichter löslichen Fraktionen könnte dann die threo-Verbindung vorliegen.

Im Gegensatz zu I nahm Imino-gluco-ascorbinsäure (IX) unter gleichen Bedingungen kaum $\frac{1}{3}$ Mol H_2 auf. Offenbar bildet die Hydrogenolyse, die durch die 4-ständige Phenylgruppe ermöglicht wird (Typus: Benzylester)²⁾, den für das Zustandekommen der Hydrierung wesentlichen Schritt. Andererseits nahmen die stickstofffreien Verbindungen 4-Phenyl-2-oxytetronsäure (IV) und 4-Phenyl-2,3-diketo-butanolid (V) zwar H_2 auf, jedoch nicht in den erwarteten Mengen; aus den Produkten liess sich keine γ -Phenyl- α, β -dioxybuttersäure (IIc) isolieren.

Als 4-o-Chlorphenyl-2-oxytetronimid (VI) mit *Raney*-Nickel hydriert wurde, bildete sich unter Aufnahme von etwas mehr als 2 Mol H_2 ein Gemisch, aus dem ca. 12% γ -Phenyl- α, β -dioxybutyramid (IIa) isoliert werden konnten; die Hydrogenolyse erfasste also z. T. auch das kernständige Cl-Atom.

Bei der Hydrierung von 4-m-Nitrophenyl-2-oxytetronimid (VII) wurden zunächst sehr rasch 3 Mol H_2 aufgenommen. Unterbrach man, so liess sich das durch Reduktion der Nitrogruppe entstandene 4-m-Aminophenyl-2-oxytetronimid (VIII) gewinnen. Die freie Base war äusserst luftempfindlich, dagegen konnte durch Fällen mit trockenem HCl-Gas ein Di-hydrochlorid hergestellt werden³⁾, eine in Wasser sehr leicht lösliche, beständige Verbindung, die noch die typischen Reduktion-Reaktionen zeigte. Setzte man die Hydrierung des Nitroreduktions VII über die Aminoreduktion-Stufe VIII hinaus fort, so wurden in 11 Std. weiter nahezu 2 Mol H_2 aufgenommen; das Produkt, das analog II a zu formulieren ist, war wiederum ein Gemisch, vermutlichlich von Stereoisomeren.

¹⁾ E. Ott, B. 61, 2124 (1928); A. Farkas & L. Farkas, Trans. Faraday Soc. 33, 837 (1937); R. P. Linstead, W. E. Doering, S. B. Davis, P. Levine & R. R. Whetstone, Am. Soc. 64, 1985 (1942).

²⁾ C. Mannich & A. Butz, B. 62, 461 (1929).

³⁾ Phenyl-oxytetronimid (I) ist bereits eine schwache einsäurige Base: H. Dahn & J. S. Lawendel, Helv. 37, 1318 (1954).

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind korrigiert (*Kofler*-Block). Zur Analyse wurden die Substanzen im Hochvakuum getrocknet.

γ -Phenyl- α,β -dioxy-butynamid (IIa). 3,83 g I (20 mMol) wurden in 200 cm³ Methanol mit *Raney*-Nickel (W-2) bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck hydriert. Nach 10 Std. war die H₂-Aufnahme beendet: 905 cm³ (korr.; 40,4 mMol H₂); keine Geschwindigkeitsänderung nach Aufnahme von 1 Mol. H₂. Nach Filtrieren über Kohle und Kieselgur und Verdampfen des Lösungsmittels 3,80 g Rhomben (97%); erst nach achtmaligem Umkristallisieren aus Methanol war der Smp. bei 170–170,5⁰ konstant (Prismen). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 90⁰ und 12 Std. bei 20⁰ getrocknet.

C ₁₀ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 61,52	H 6,71	N 7,18%
	Gef. „ 61,36	„ 6,61	„ 7,25%

In Methanol gut, in Äthanol, Dioxan mässig, in Äther, Chloroform schwer, in Benzol nicht löslich; bei 125⁰/0,08 mm unzersetzt sublimierbar. — Absorptionsspektrum: λ_{\max} 259 m μ (log ϵ = 2,31; in Alkohol). — Ein Isopropylidenderivat liess sich nach den üblichen Methoden nicht herstellen.

Die Mutterlaugenfraktionen zeigten fast immer Doppel-Smp. mit Umwandlung. Eine fraktionierte Kristallisation nach dem Dreieckschema (8 Fraktionen) lieferte in den mittleren Fraktionen Rhomben vom Smp. 160–163⁰ \rightarrow Prismen vom Smp. 166–170⁰. Die leichtest lösliche Fraktion (Smp. 127–153⁰) wurde aus Aceton umkristallisiert; die Mutterlauge davon lieferte beim Einengen Kristalle vom Smp. 146–155⁰, die zur Analyse 12 Std. bei 60⁰ getrocknet wurden.

C ₁₀ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 61,52	H 6,71	N 7,18%
	Gef. „ 61,67	„ 6,83	„ 7,17%

Die Reaktionen waren gleich wie beim 170⁰-Isomeren (HJO₄-Oxydation s. u.).

Bei der Hydrierung von I mit Palladium-Tierkohle wurden die gleichen Resultate erhalten wie mit *Raney*-Nickel.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen mit IIa wurden, soweit nichts anderes angegeben, mit dem 170⁰-Isomeren durchgeführt; dieses bildet die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes.

Diacetat. 780 mg IIa (4 mMol), 8 cm³ Pyridin und 8 cm³ Acetanhydrid wurden 40 Std. bei 20⁰ stehengelassen, dann bei 50⁰ unter Vakuum eingengt, in Chloroform aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Chloroform-Petroläther kristallisierten 790 mg Prismen (71%); Smp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Gemisch bei 108,5–109,5⁰.

C ₁₄ H ₁₇ O ₅ N	Ber. C 60,20	H 6,14	N 5,02%
	Gef. „ 59,92	„ 6,30	„ 5,19%

In Chloroform, Äther gut, in Wasser, Petroläther schlecht löslich. Bei 100⁰/0,06 mm unzersetzt sublimierbar. Das Diacetat ist gegen CrO₃ in Eisessig bei 20⁰ stabil (Titration des CrO₃; Ausgangsmaterial). Absorptionsspektrum: λ_{\max} 260 m μ (log ϵ = 2,04; in Alkohol).

Dibenzozat. 195 mg IIa (1 mMol), 4 cm³ Benzoylchlorid und 30 cm³ 2-n. NaOH wurden 5 Std. geschüttelt, dann mit Eis gekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser und Benzol gewaschen, in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers 200 mg; nach Umkristallisieren aus Methanol Smp. 153–154⁰.

C ₂₄ H ₂₁ O ₅ N	Ber. C 71,45	H 5,25	N 3,47%
	Gef. „ 71,64	„ 5,42	„ 3,63%

In Chloroform und Äther leicht, in Methanol mässig, in Benzol schwer löslich. Gegen CrO₃ in Eisessig stabil. Absorptionsspektrum: λ_{\max} 275 m μ (log ϵ = 3,27) und 232 m μ (log ϵ = 4,37; in Alkohol).

Das gleiche Dibenzozat wurde bei Benzoylierung von IIa in Pyridin unter Kühlung erhalten. Bei höherer Temperatur entstand ein anderes Produkt:

γ -Phenyl- α , β -dibenzoyloxy-butyronitril (III). 150 mg IIa in 5 cm³ abs. Pyridin wurden mit 0,6 cm³ frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt, wobei die Temperatur auf 50° stieg. Die Lösung färbte sich weinrot, Pyridin-HCl fiel aus. Nach 45 Std. bei 20° wurde mit 0,75 cm³ abs. Methanol versetzt und nach 6 Std. Stehen im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und gewaschen; nach Eindampfen wurde Benzoessäuremethylester bei 80°/0,01 mm abdestilliert und der Rückstand aus Methanol und Methanol-Petroläther umkristallisiert. 150 mg Kristalle vom Smp. 65,5–67,5°. Gegen KMnO₄, Br₂ und CrO₃ in Eisessig stabil. Zur Analyse wurde 12 Std. bei 20° getrocknet.

C ₂₄ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 74,79	H 4,97	N 3,64%
	Gef. „ 74,53	„ 5,05	„ 3,81%

Weermann'scher Abbau von IIa. Eine Lösung von 250 mg IIa (1,3 mMol) in 3 cm³ heissem Wasser wurde unter Rühren auf 0° gekühlt und die Suspension mit 1,0 cm³ 0,47-m. NaOCl-Lösung versetzt. Nach 1 Std. war die Jod-Stärke-Reaktion nur noch gering; das Gemisch wurde sechsmal mit Chloroform-Alkohol (2:1) und einmal mit Äther ausgezogen. Die wässrige Phase wurde mit ca. 1 g festem Natriumacetat-trihydrat und 1,5 cm³ einer gesättigten wässrigen Lösung von Semicarbazid-HCl versetzt. Es fiel rasch ein farbloser, in Alkohol unlöslicher Niederschlag aus: 40 mg vom Zersetzungspunkt 250–251°; authentisches Hydrazodicarbonamid ebenso.

Nach der gleichen Methode¹⁾ gaben 1,3 mMol D-Galactonsäureamid 30 mg Hydrazodicarbonamid, eine Blindprobe mit Phenylacetamid hingegen keines. Andere in der Literatur²⁾ beschriebene Varianten des *Weermann'schen* Abbaus (direkte Abscheidung des Hydrazodicarbonamids, Hydrazin statt Semicarbazid, höhere Einwirkungstemperatur, Überschuss an NaOCl, Zusatz von Methanol zur Verbesserung der Löslichkeit) führten nicht zum Ziel³⁾.

Oxydation von IIa mit CrO₃. Eine Lösung von 293 mg IIa (1,5 mMol) in 2 cm³ stabilisiertem Eisessig wurde portionsweise mit 0,4-m. CrO₃-Lösung in Eisessig versetzt, bis auch 60 Min. nach der letzten Zugabe noch überschüssiges CrO₃ nachzuweisen war. Der CrO₃-Überschuss wurde durch Stehenlassen mit Methanol zerstört, dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand zwischen Chloroform und 5-n. HCl verteilt und der Chloroformextrakt mit 2-n. Sodalösung wie üblich in Säuren- und Neutralteil aufgeteilt. Der Säureteil wog 140 mg (69%); Smp. 74,5–76,5° (aus Alkohol-Petroläther (1:3)); Misch-Smp. mit Phenyleisigsäure 75–77°. — Der Neutralteil bestand aus 20 mg gelbem Öl.

Bei 7stündiger Einwirkung eines kräftigen Überschusses von CrO₃ sank die Ausbeute an Phenyleisigsäure auf 33%; ein Modellversuch zeigte, dass Phenyleisigsäure nach gleicher Behandlung auch nur zu 35% zurückgewonnen werden konnte.

Oxydation von IIa mit HJO₄. 195 mg IIa (1 mMol) wurden in 10 cm³ Methanol bei 25° mit 15,0 cm³ ca. 0,12-m. HJO₄-Lösung versetzt und mit Wasser auf 100,0 cm³ verdünnt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben wie üblich mit Thiosulfat titriert und mit Blindproben verglichen. Nach einigen Std. war die Oxydation beendet; Verbrauch 2,05 Ox.-mÄquiv. entspr. 1,02 mMol HJO₄.

Nach Reaktionsbeginn trat alsbald ein Geruch von Phenylacetaldehyd auf. Nach 16 Std. wurde mit Benzol extrahiert und dieses mit Sodalösung gewaschen und getrocknet. Es enthielt 100 mg neutrales Öl, das wie üblich in die Dimedon-Verbindung verwandelt wurde: 190 mg, nach Umkristallisieren aus Äthanol Smp. 167–170°; authentische Phenylacetaldehyd-Dimedon-Verbindung⁴⁾ und Mischprobe ebenso.

¹⁾ Modifiziert nach *R. G. Ault, W. N. Haworth & E. L. Hirst, Soc. 1934, 1722.*

²⁾ *R. Weermann, R. 37, 16 (1918); R. W. Herbert et al., Soc. 1933, 1288; F. Micheel & K. Kraft, B. 67, 841 (1934); W. N. Haworth, S. Peat & J. Whetstone, Soc. 1938, 1975.*

³⁾ Vgl. Diss. *E. F. Hoegger, Basel 1952.*

⁴⁾ *K. H. Lin & R. Robinson, Soc. 1938, 2005.*

82,4 mg Mutterlaugenfraktion IIa (Smp. 131–151⁰) verbrauchten in analogem Versuch 0,85 Ox.-mÄquiv. entspr. 0,42 mMol HJO₄; Phenylacetaldehyd-Geruch.

γ -Phenyl- α , β -dioxy-buttersäure (IIc). *Kaliumsalz (IIb)*. 975 mg Amid IIa (5 mMol) wurden mit 18 cm³ 10-proz. methanolischer KOH unter Rückfluss gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war (10–15 Std.). Die nach Kühlen ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und mit abs. Alkohol gewaschen; 880 mg (75%) farblose Prismen vom Smp. 224–227⁰. In Wasser sehr leicht, in Methanol mässig, in unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich. Reduziert CrO₃-Lösung momentan.

Natriumsalz (IIb). 975 mg Amid IIa lieferten mit 15 cm³ 10-proz. methanolischer NaOH unter Rückfluss gekocht in 5 Std. 850 mg (78%) farblose Blättchen vom Smp. 250–255⁰; in Wasser etwas weniger leicht löslich als das K-Salz. Reduziert CrO₃-Lösung momentan.

Nach Kochen von IIa mit 2-n. HCl konnten neben der berechneten Menge NH₄Cl keine definierten Produkte gefasst werden. Durch HNO₂ in Eisessig bei 20⁰ wurde IIa nicht verändert.

Freie Säure IIc: A. *Durch Ionenaustausch*. Rohes, feuchtes Amberlite IR–120 (Na-Form)¹⁾ wurde nach Quellen je zehnmal 15 Min. lang abwechselnd mit 2-n. HCl und mit 10-proz. KCl-Lösung (bzw. NaCl-Lösung für das Na-Salz) verrührt. Dann wurden ca. 70 cm³ davon in einem Chromatographierohr mit 2-n. HCl gewaschen, bis im Perkolat die K- bzw. Na-Flammenfärbung verschwunden war, und darauf mit Wasser, bis AgNO₃ keine Trübung mehr gab²⁾. 200 mg (0,85 mMol) K-Salz in wenig Wasser wurden auf diese Säule gegeben und mit Portionen von je 40 cm³ Wasser langsam (30 cm³/Std.) eluiert. Die ersten 6 Fraktionen lieferten, einzeln zur Trockne gedampft, zusammen 150 mg (90%) Nadeln oder Blättchen, Smp. 108–108,5⁰ (aus Chloroform). Zur Analyse wurde 10 Std. bei 70⁰ getrocknet.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,21	H 6,17%	Äquiv.-Gew. 196
	Gef. „ 61,24	„ 6,21%	„ „ 211 ³⁾

Aus dem Na-Salz wurde die gleiche Verbindung etwas weniger rein erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol, Dioxan sehr leicht, in Chloroform, Äther, Benzol mässig löslich. Absorptionsspektrum: λ_{\max} 258 m μ (log ϵ = 2,35; in Alkohol). IIc gibt eine schwach gelbe TiCl₃-Reaktion⁴⁾.

B. *Durch Extraktion*. 0,5 g (2,3 mMol) Na-Salz IIb in 15 cm³ Wasser wurden mit 2-n. H₂SO₄ bis zur schwach kongosauren Reaktion versetzt und fünfmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (3 : 2) ausgeschüttelt. Ohne Waschen mit Wasser wurde getrocknet und eingedampft. Nach Impfen kristallisierte der Rückstand: 420 mg IIc (93%); nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform Smp. 108–108,5⁰.

Nach völligem Eindampfen der angesäuerten wässrigen Lösung von IIb konnte die Säure aus dem Rückstand nur in verunreinigter Form extrahiert werden.

Methylester II d. 200 mg K-Salz IIb, in 10 cm³ abs. Methanol gelöst, wurden bei 0⁰ mit trockenem HCl-Gas gesättigt oder bei 20⁰ mit trockener methanolischer HCl bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Nach Filtrieren von KCl (100%) wurde eingedampft und der Rückstand (70–80%) aus Chloroform-Pentan umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 80,5–81⁰.

$C_{11}H_{14}O_4$	Ber. C 62,84	H 6,71%	Gef. C 62,86	H 6,95%
-------------------	--------------	---------	--------------	---------

In Methanol und Chloroform leicht, in Wasser und Äther schwer löslich. Der Methylester II d wurde auch aus der Säure IIc mit Diazomethan erhalten. Durch 8stündiges

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. E. Sailer und der Fa. Th. Christ, Basel, für die Überlassung dieses Produktes.

²⁾ F. C. Nachod, Ion Exchange, New York 1949.

³⁾ Nach mehrtägigem Stehen; passt auf die Formel eines Monohydrats.

⁴⁾ F. Weygand & E. Csendes, B. **85**, 45 (1952); vgl. Helv. **37**, 1309 (1954). Verschiedene α -Oxysäuren zeigen eine schwache und unbeständige TiCl₃-Reaktion, die sich von den kräftigen orangefarbenen Färbungen der Reduktone deutlich unterscheidet.

Kochen mit Na_2CO_3 in 50-proz. Alkohol wurde II d in 83% Ausbeute zum Na-Salz verseift.

Äthylester. Aus dem K-Salz in abs. Äthanol mit HCl-Gas in 90% Ausbeute. Smp. 45–46° (aus Benzol-Petroläther).

p-Brom-phenacylester. 165 mg K-Salz II b (0,7 mMol) in 1 cm³ Wasser und 165 mg p-Brom-phenacylbromid (0,6 mMol) in 2 cm³ Äthanol wurden mit 1 Tropfen 2-n. HCl versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Kühlen wurden die Kristalle abgesaugt und mit 60-proz. Alkohol und Wasser gewaschen. 175 mg (75%), Smp. 151–153° (aus Äthanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ Ber. C 54,98 H 4,36% Gef. C 55,14 H 4,69%

Amid. Aus dem Methyl ester II d mit konz. NH_3 in üblicher Weise bereitet. Smp. 169–170,5° (aus Aceton); mit II a keine Smp.-Erniedrigung.

4-m-Aminophenyl-2-oxytetronimid (VIII)¹). 1,97 g 4-m-Nitrophenyl-2-oxytetronimid (VII)² (8,35 mMol) wurden, in 170 cm³ Methanol gelöst, mit frisch hergestelltem *Raney*-Nickel (W–5) bei 19°/1 atm. hydriert. Nach 1 Std. verlangsamte sich die H_2 -Aufnahme sehr stark, worauf unterbrochen wurde. Aufnahme 611 cm³ H_2 (korr.; 98,5%). Nach Absaugen über Kieselgur wurde das Filtrat im Vakuum auf 10 cm³ eingengt, dann bei –10° mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Über Nacht bei –10° kristallisierten 1,49 g (64%) Dihydrochlorid; Smp. oberhalb 280°. Zur Analyse wurde ein aus abs. Äthanol mit Äther ausgefälltes Präparat 20 Std. bei 20° über KOH getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ Ber. N 10,04% Äquiv.-Gew. (NaOH) 139,6 Red.äquiv. (J_2) 139,6
Gef. „ 10,22% „ „ „ 143³ „ „ „ 137; 136

Das Dihydrochlorid ist in Wasser sehr leicht, in Äthanol, Isopropanol gut, in unpolaren Lösungsmitteln kaum löslich. *Tillmans*-, J_2 - und TiCl_3 -Reaktion positiv. Die Aminogruppe ist diazotierbar (Kupplung mit R-Salz).

Die freie Base VIII war sehr luftempfindlich; sie wurde in kurzer Zeit schwarz und wurde daher nicht in reiner Form gewonnen. Smp. oberhalb 280°. In unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Nach Aufnahme von 3 Mol H_2 verlangsamte sich die Hydrierung von VII. In 12 Std. wurden mit *Raney*-Nickel weitere 1,8 Mol H_2 aufgenommen; aus dem Hydrogenolysenprodukt konnten Kristallfraktionen von unscharfem Smp. (165–175°) isoliert werden, die keine Redukton-Eigenschaften mehr aufwiesen und vermutlich wieder Gemische von Stereoisomeren darstellten.

Weitere Hydrierungsversuche. 4-o-Chlorphenyl-2-oxytetronimid (VI): 0,95 g VI (4,2 mMol) in 100 cm³ Methanol suspendiert, nahmen mit *Raney*-Nickel bei 20°/1 atm. in 17 Std. 8,5 mMol H_2 auf, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Nach Filtrieren, Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Aceton wurden in kleinen Fraktionen insgesamt 100 mg Kristalle erhalten; Smp. 166–168° (mehrmals aus Aceton umkristallisiert; sublimiert); mit γ -Phenyl- α , β -dioxybutyramid (IIa) keine Smp.-Depression. — Niedriger schmelzende Fraktionen zeigten Analysenwerte zwischen denen von IIa und seinem o-Chlor-Derivat.

4-Phenyl-2-oxytetronsäure (IV) nahm bei Anwesenheit von *Raney*-Nickel oder Palladium-Kohle bei Zimmertemperatur etwa 1,5 Mol H_2 sehr langsam auf. Aus dem Produkt konnte keine γ -Phenyl- α , β -dioxybuttersäure (IIc) isoliert werden.

4-Phenyl-2,3-diketo-butyrolacton (V) nahm mit *Raney*-Nickel oder Pd–C nur ca. 1,5 Mol H_2 auf. Definierte Produkte wurden nicht gefasst.

Ascorbinsäure (X) in 50-proz. Alkohol nahm mit *Raney*-Nickel bei 20°/1 atm. kein H_2 auf, auch nicht nach Erhöhung des pH.

¹) Ausführung von *E. Schenker*.

²) *H. Dahn, J. S. Lavendel, E. F. Hoegger & E. Schenker, Helv. 37, 1309 (1954)*.

³) Potentiometrische Titration; Herrn Dr. *S. Fallab*, Anstalt für Anorganische Chemie, sei für die Ausführung auch hier bestens gedankt.

Zusammenfassung.

4-Phenyl-2-oxytetronimid (I) lässt sich katalytisch zu γ -Phenyl- α, β -dioxybutyramid hydrieren, dessen Konstitution bewiesen wird. Andere 4-Aryl-oxytetronimide reagieren analog; im 4-m-Nitrophenyl-2-oxytetronimid lässt sich die Nitrogruppe selektiv zur Aminogruppe reduzieren, bevor das Redukton-System hydriert wird.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

190. Sur la détermination du poids moléculaire des polysaccharides. Recherches sur l'amidon 54

par Kurt H. Meyer †, A. J. A. van der Wyk et Chen-Piao Feng.

(25 VI 54)

Au cours d'une étude de la structure du grain d'amidon, nous avons été frappés par le fait que le poids moléculaire (P. M.) moyen que nous trouvions pour un « amidon de pomme de terre total » variait considérablement suivant qu'il était déterminé pour un amidon commercial ou pour un amidon que nous préparions nous-mêmes à partir de tubercules. Nous nous sommes rapidement aperçus de ce que ce désaccord avait deux origines distinctes, provenant du traitement auquel avait été soumis l'amidon lors de sa préparation industrielle, d'une part, et d'autre part, de la méthode elle-même utilisée pour la détermination des P. M.

Ces constatations nous ont amenés à reprendre l'étude de cette méthode et à vérifier dans quelles conditions elle pouvait être appliquée d'abord aux dosages de différents constituants de l'amidon puis à celui des grains entiers eux-mêmes.

A. Détermination du poids moléculaire des polysaccharides par l'acide dinitro-3,5-salicylique.

Cette méthode est basée sur la réduction de l'acide dinitro-3,5-salicylique (ADS)¹⁾ par le groupe aldéhydique libre des polysaccharides. Pour être valable, la méthode doit satisfaire à plusieurs exigences; elle doit:

1^o être spécifique du groupe aldéhydique. Ce n'est qu'alors que les valeurs fournies par un polysaccharide peuvent être rapportées à une substance de référence (maltose);

¹⁾ J. B. Sumner, J. Biol. Chem. 47, 5 (1921).