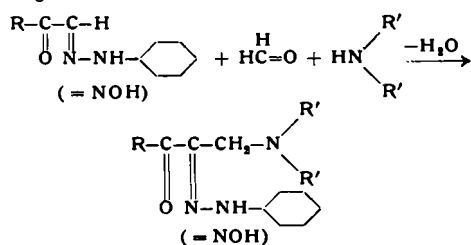


von substituierten Glyoxalen mit Formaldehyd und sek. Aminen glatt und in guter Ausbeute zu den erwarteten Mannichbasen um.



Die gebildeten Mannich-Basen kristallisieren prachtvoll und sind sehr beständig. Mit ihrer Hilfe lassen sich eine Reihe wertvoller Substanzen synthetisieren, worüber wir ausführlich später berichten werden. Als Beispiele der von uns hergestellten Mannich-Basen seien genannt:

Dimethylamino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 123–124,5 °C
Piperidino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 136,5–138 °C^{a)}
Morpholino-methyl-benzoyl-ketoxim Fp 116–117 °C
Dimethylamino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 75–76 °C
Piperidino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 93–94 °C
Morpholino-methyl-benzoyl-keto-phenylhydrazon Fp 123–124 °C
Dimethylamino-methyl-acetyl-keto-phenylhydrazon Fp 43–44 °C
Piperidino-methyl-acetyl-ketophenylhydrazon Fp 105–106 °C
Morpholino-methyl-acetyl-ketophenylhydrazon Fp 115,5–117 °C
Eingegangen am 14. Oktober 1955 [Z 253]

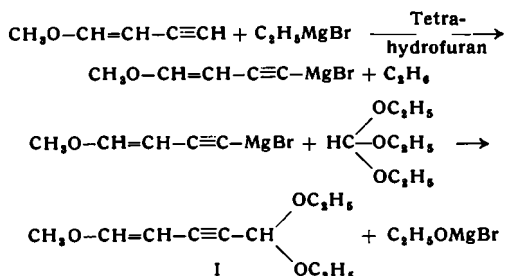
Neue Synthese des Pyrons-(4)

Synthesen mit Acetylen-Verbindungen, I. Mitteil.

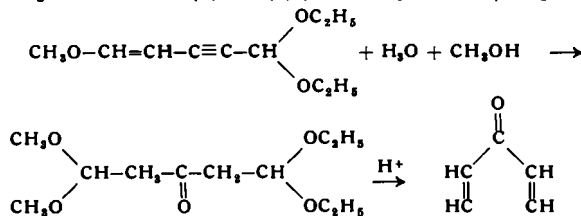
Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dipl.-Chem. F. ISCHE

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Die Umsetzung der von Acetylen-Derivaten abgeleiteten Grignard-Verbindungen mit Orthoameisensäure-äthylester führt zu den Acetalen von Aldehyden mit Dreifachbindung. Ähnlich wurde nun die Grignard-Verbindung aus 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) und Äthylmagnesiumbromid mit Orthoameisensäure-äthylester umgesetzt und dabei das 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-al-(5)-diäthylacetal (I) (K_p 124–125 °C) in 32proz. Ausbeute erhalten:



Aus (I) konnte durch Erhitzen mit Methanol und wenig Wasser in Gegenwart von Quecksilbersulfat bzw. Schwefelsäure das Pyron-(4) in 92proz. Ausbeute hergestellt werden^{a)}. Die Reaktion könnte folgendermaßen verlaufen: Nach Addition von Wasser an die Dreifachbindung erfolgt Verseifung des Acetals zum 1-Methoxy-penten-(1)-on-(3)-al-(5) und anschließend Ringschluß unter Abspaltung von Methanol. Durch Anlagerung von Methanol und Wasser an die Mehrfachbindungen wäre auch zunächst die Bildung des Pentanon-(3)-dial-(1,5)-bis-dialkylacetals^{a)} möglich:



Die Darstellung des 1-Methoxy-penten-(1)-on-(3)-als-(5) sowie des Pentanon-(3)-dial-(1,5)-tris-dialkylacetals aus Pyron-(4) und die Rückbildung des Pyrons-(4) aus diesen Verbindungen wurde von R. Willstätter und R. Pummerer^{a)} beschrieben.

^{a)} Diese Substanz wurde von P. Duden, K. Bock u. H. J. Reid, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2043 [1905] auf ähnlichem Wege hergestellt.
^{a)} A. Dornow u. F. Ische, DBP.-Anm. C 10871 IVc/12 qu.
^{a)} Vgl. W. F. Anke u. Mitarb. Chem. Ber. 86, 794 [1953].
^{a)} Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3745 [1904]; 38, 1465 [1905].

Die Synthese des Pyrons-(4) war bisher durch Decarboxylierung der Chelidonsäure^{a), b)} möglich. Das durch Ringschluß von 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-al-(5)-diäthylacetal erhaltene Pyron-(4) konnte durch Herstellung des Hydrochlorids^{a)}, des sauren Oxalats^{a)}, des Pikrats^{a)} sowie durch Umsetzung zum Pyridon-(4) mittels Ammoniak identifiziert werden. Auch die Spaltung des Pyron-Ringes durch Reaktion mit Anilin und Eisessig nach W. Borsche und I. Bonacker^{c)} gelang glatt.

Den Chemischen Werken Hüls A.G., Dir. Dr. F. Zobel und Dr. W. Franke, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Eingeg. am 26. September 1955 [Z 244]

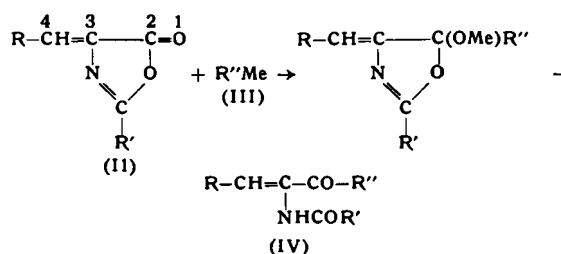
Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Azlactonen

Von Dr. RUDOLF GOMPPER

und Dipl.-Chem. JOSEF RUF

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Analog zu den von uns untersuchten Umsetzungen von 2-Oxazolonen mit metallorganischen Verbindungen (I) verlaufen die der ungesättigten Azlactone (II) mit aromatischen Grignard-Verbindungen (III) (Molverhältnis 1 : 1) nach folgendem Schema:



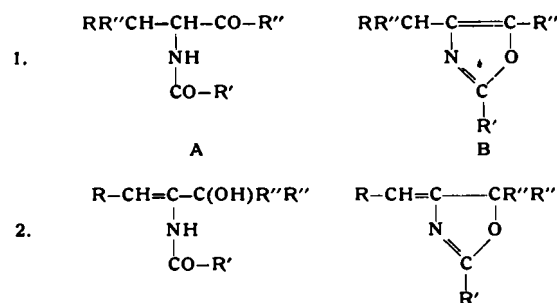
Die ungesättigten α -Acylaminoketone (IV) entstehen in guten Ausbeuten. Mit konz. Schwefelsäure bzw. Acetanhydrid/Schwefelsäure liefern sie substituierte 4-(α -Oxy- bzw. α -Acetoxyalkyl)-oxazole.

Mit aliphatischen Grignard-Verbindungen (V) findet die Addition an II in 1,4-Stellung statt, wobei gesättigte Azlactone (VI) in guten Ausbeuten entstehen. L. Horner und H. Schwahn^{a)} stellen mittels derselben Reaktion ohne Isolierung von VI α -Aminosäuren dar.

Die Azlactone VI lassen sich wiederum mit I umsetzen, wobei α -Acylaminoketone gebildet werden, die sich leicht in Oxazole, Imidazole und Thiazole überführen lassen.

Die Reaktion von II mit III wird von der Struktur von II beeinflusst: aus 2-Phenyl-4-benzaloxazolonen-(5) (VII) entsteht mit Phenyl-MgBr neben IV auch VI; außerdem verläuft die Reaktion langsamer.

Mit 2 Äquivalenten I (R'') bilden sich aus II Verbindungen, für die wir folgende Strukturen diskutieren:



Mit Ausnahme der Umsetzung von VII (Bildung von B) entstehen mit Grignard-Verbindungen in der Hauptsache Substanzen des Typus A, während z. B. mit Butyl-Li die wasserärmeren Verbindungen B erhalten werden. Ein eindeutiger Strukturbeweis steht bis jetzt noch aus. Die Beständigkeit der Verbindungen B gegen heiße Natronlauge sowie die in der Größenordnung des Triphenyloxazols liegenden pK-Werte sprechen für die Oxazol-Struktur 1 B; auch die UV- und IR-Spektren lassen sich dahingehend deuten. Da die IR-Spektren der Substanzen A keine OH-Gruppe erkennen lassen und ein Ringschluß A \rightarrow B möglich ist, müßten die Strukturen 2 ausscheiden. Auffallend ist jedoch, daß

^{a)} Vgl. L. Claisen, ebenda 24, 111 [1891].

^{a)} Ebenda 54, 2680 [1921].

^{a)} Liebigs Ann. Chem. 591, 99 [1955].

die Verbindungen B teilweise eine kräftig gelbe Farbe besitzen, während Oxazole im allgemeinen farblos sind.

Der Reaktionsverlauf hängt stark von der Temperatur ab. Während bei 20 °C stets 2 Moll. Butyl-Li an II addiert werden, gelingt es bei -60 °C auch das Monoadditionsprodukt zu fassen.

Wir sind noch mit der näheren Untersuchung dieser und der damit im Zusammenhang stehenden Umsetzungen von Imidazolen und Thiazolen beschäftigt und werden über unsere Ergebnisse an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 4. Oktober 1955 [Z 245]

Die Aminosäure-Zusammensetzung des Katalaseproteins der Rinderleber

Von Doz. Dr. G. SCHNUCHEL

Organisch-chemisches Institut der Universität Rostock

Die Katalase der Rinderleber wurde nach einem vereinfachten Verfahren kristallisiert¹⁾. Dabei erscheinen mehrere Kristallformen, vornehmlich Nadeln, Stäbchen und hexagonale Säulen.

Die letztgenannte Kristallform zeigt nach Hydrolyse und papierchromatographischer Auftrennung des Hydrolysats die nachstehende Aminosäure-Zusammensetzung des Proteinanteiles.

1.) Monoamino-monocarbonsäuren:

Serin (3,1 %), Threonin (3,3 %), Valin (6,4 %),
Prolin (4,5 %), Tryptophan (3,5 %),
Glycin (3,2 %), Methionin (2,8 %), Leucin (8,6 %),
Tyrosin (6,8 %), Alanin (4,2 %), Cystin (1,1 %),
Isoleucin (3,8 %), Phenylalanin (7,6 %).

2.) Monoamino-dicarbonsäuren:

Asparaginsäure (11,4 %),
Glutaminsäure (9,7 %).

3.) Diamino-monocarbonsäuren:

Histidin (7,7 %), Arginin (7,9 %), Lysin 9,8 %).

Wir chromatographierten eindimensional, absteigend mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen, die kolorimetrische Auswertung der Chromatogramme geschah nach dem Verfahren von Bode^{2, 3)} mittels des Kupfer-Ninhydrin-Komplexes.

Einzelheiten werden demnächst in Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie mitgeteilt.

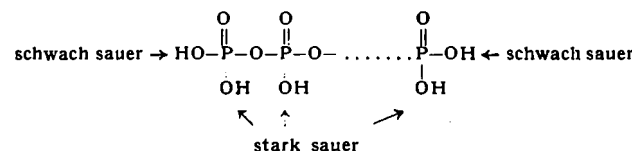
Eingegangen am 25. September 1955 [Z 243]

Über ein saures Kaliumtriphosphat

Von Dr. W. DEWALD

Anorganisch-chemische Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Polyphosphorsäuren (kettenförmig kondensierte Phosphorsäuren) haben zweierlei Säurefunktionen: Je ein an eine Endgruppe gebundenes H-Atom ist schwach, alle übrigen sind stark sauer.



Bei der Neutralisation werden in erster Stufe alle stark sauren, in einer zweiten die schwach sauren H-Atome durch Metall ersetzt⁴⁾. Daher ist zu erwarten, daß aus Polyphosphat-Lösungen je nach p_H -Wert und Stärke der dem vorliegenden Metall-Kation Me^+ entsprechenden Base MeOH saure oder neutrale Polyphosphate der allgemeinen Formeln $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (I) bzw. $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (II) auskristallisieren können, wie dies beim Di-(Pyro)-phosphat der Fall ist. Ein Triphosphat des I. Typs war bisher unseres Wissens aus wässriger Lösung nicht erhalten worden. Ein von H.

Huber (Z. anorg. allgem. Chem. 230, 123 [1936]) dargestelltes saures Natriumtriphosphat hat die Formel $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wir erhielten ein Kaliumsalz der Formel $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; neutrales Kaliumtriphosphat $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ wurde in unreiner Form⁵⁾ nach den Angaben von Morel⁶⁾ hergestellt. Hiervon wurde eine kalt gesättigte Lösung bereitet, filtriert⁷⁾, mit etwas mehr als dem gleichen Volum Eisessig versetzt, dann mit soviel Wasser, bis alles wieder klar gelöst war und schließlich in 2 Fraktionen mit Methanol gefällt. Zuerst fiel eine Schmiere aus, die aber schnell in Kristalle überging. Beide Kristallisate wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und lufttrocken analysiert.

Das erste Kristallisat enthielt alles P_2O_5 als Triphosphat (höchstens Spuren Pyrophosphat; papierchromatographischer Befund). Das zweite Kristallisat war weniger rein und enthielt deutlich nachweisbar Pyro- neben Triphosphat. Die Zusammensetzung des 1. Kristallisats (lufttrocken) entsprach fast genau der Formel $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die des 2. Kristallisats der Formel $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jedoch können die Wassergehalte zufällig sein, da möglicherweise die lufttrockenen Proben bereits Verwitterungsprodukte eines höheren Hydrats darstellen. Die Frage des Kristallwassergehalts bleibt daher offen.

Dr. Ender und Dr. Gaßner danke ich für die Ausführung der Analysen.

Eingegangen am 16. September 1955 [Z 241]

Zur Aufklärung der Struktur des Aconitins und Delphinins

Von Doz. Dr. WOLDEMAR SCHNEIDER

Pharmazeutisches Institut der Universität Freiburg/Br.

Nachdem tiefere Einblicke in die Struktur des Delphinins gewonnen werden konnten⁸⁾, wurden die Arbeiten auf das Aconitin ausgedehnt. Der Vergleich der UR-Spektren beider Basen, ihrer Albauprodukte sowie von Modellspezies bestätigte die strukturelle Verwandtschaft und gab neue Gesichtspunkte für die Strukturen der bei der Hydrolyse der Stammalkaloide entstehenden Alkamine und der Oxo-Derivate. Oxonitin, das Oxydationsprodukt des Aconitins ist wie das Oxodelphinin⁹⁾ ein 6-gliedriges Lactam der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}$. Beide sind N-alkyl-frei. Nach den UR-Spektren sind die bei der Acetylierung entstehenden Verbindungen O,N-Acetyl-Derivate. Die Alkamine Aconin und Delphinin lassen sich in guten Ausbeuten durch Reduktion mit LiAlH_4 gewinnen. Die UR-Spektren der Alkamine weisen überraschenderweise starke Carbonyl-Banden bei 5,85 bzw. 5,87 μ auf, obwohl die Alkamine nach den bisherigen Untersuchungen als Aminocarbinole formuliert wurden, da sie keine Carbonyl-Reaktionen geben. Weiterhin zeigen die Alkamine und andere Derivate Absorption bei 6,08 bzw. 6,10 μ , welche für C=C-Bindungen charakteristisch ist. Diese Banden werden beim Übergang der Basen in die Salze⁹⁾ nicht nach höheren Frequenzen verschoben, so daß die Doppelbindungen in β,γ -Stellung zum Stickstoff stehen. Das Auftreten der Carbonyl-Banden bei den Alkalinen findet seine Erklärung, wenn für den N-haltigen Ring die Struktur eines 1-Alkyl-2-oxy- Δ^3 -tetrahydropyridins zugrunde gelegt wird, dessen OH-Gruppe in den Stammalkaloiden mit Essigsäure verestert ist und erst bei der Hydrolyse oder durch Reduktion mit LiAlH_4 freigegeben wird. Diese Teilstruktur vermag eine Reihe älterer und neuerer Befunde beim Abbau beider Alkaloide zu erklären. Die Alkamine liegen demnach in der Aldehydammoniak-Form der entspr. ω -Aminoaldehyde vor, welche bekanntlich sehr unbeständige Substanzen von starkem Reduktionsvermögen sind. Aconin und Delphinin reduzieren dementsprechend ammoniakalische Silber-Lösung und Fehling'sche Lösung und entfärben Kaliumpermanganat beim Zusatz von verd. Schwefelsäure. Die UR-Spektren der oxydierten Alkamine zeigen das zu erwartende Bild, so daß die früher mitgeteilten Befunde am Oxodelphinin⁹⁾ geklärt sind. Alle Oxo-Derivate lassen sich mit LiAlH_4 an den Lactamearboxylen reduzieren, wobei die entspr. Norbasen erhalten werden, die die gleichen reduzierenden Eigenschaften wie die Alkamine besitzen.

Über Einzelheiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Eingegangen am 22. September 1955 [Z 242]

¹⁾ G. Schnuchel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 298, 241 [1954].

²⁾ F. Bode, H. T. Hübner, H. Brückner u. K. Hoeres, Naturwissenschaften 39, 524 [1952].

³⁾ F. Bode, Biochem. Z. 236, 433 [1955].

⁴⁾ Vgl. z. B. Van Wazer u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 72, 639 [1950].

⁵⁾ Das Erhitzungsprodukt enthielt neben Triphosphat etwas Pyro- und hochkondensiertes Phosphat (Kurrol-Salz).

⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 76, 4725 [1954].

⁷⁾ Bei dem Versuch durch Fällen mit Methanol kristallisiertes, neutrales Kaliumtriphosphat zu erhalten, fiel ein Öl an, welches nicht kristallisierte (auch $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ließ sich nicht umkristallisieren).

⁸⁾ W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 590, 155 [1954].

⁹⁾ N. J. Leonard u. V. W. Gash, J. Amer. chem. Soc. 76, 2781 [1954].