

und 484.5 $\mu\mu$ (Schwefelkohlenstoff, Gitter-Spektroskop, Kupferoxyd-Ammoniak-Filter).

1.351 mg Sbst. (unter 0.1 mm Druck getrocknet): 4.437 mg CO_2 , 1.315 mg H_2O .
 $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.57, H 10.89.

Die Mutterlauge hinterließ einen tiefroten, salben-artigen Rückstand, dessen Benzin-Lösung in einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Säule³⁾ chromatographiert wurde. Von belanglosen Nebenzonen, z. B. von einem zwirndünnen, rötlichen Strich abgesehen, bildete die Hauptmenge einen Farbring, der nach der Elution mit methanol-haltigem Äther und Überführung in CS_2 , optische Schwerpunkte bei 518 und 483 $\mu\mu$ zeigte und weitere 0.5 mg kristallisierten Farbstoff abschied, dessen Eigenschaften mit denen des obigen Präparates übereinstimmten.

Das Lipochrom des verarbeiteten Kuh-Fettes besteht also im wesentlichen aus Carotin, und zwar weist das Spektrum auf ein Gemisch des α - und β -Isomeren hin. Merkwürdigerweise konnte also der Xanthophyll-Anteil des Futters das erwähnte Fettgewebe nicht erreichen, in welchem nur das als Provitamin wirksame Polyen deponiert wurde. Es bleibt zu untersuchen, inwiefern ähnliche Rohmaterialien ihren Pigment-Gehalt unter dem Einfluß von verschiedenen Faktoren qualitativ und quantitativ zu variieren vermögen.

Zum Schlusse danken wir dem van't Hoff-Fonds der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften für die gewährte Unterstützung und ferner Hrn. Dr. G. Tóth für die Ausführung der Mikro-analyse.

34. Heinz Ohle: Zur Kenntnis der Glucosonsäure (2-Keto-gluconsäure) (III. Mitteil.¹⁾); mit einem Beitrag zur Konstitution der o-Phenylen-diamin-Verbindungen der Zucker).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

Die früheren Untersuchungen über den oxydativen Abbau von geschützten Fructose-Derivaten²⁾ hatten ergeben, daß die dabei stattfindende interessante Umlagerung in Derivate des Furtonsäure-Typus immer stattfindet, wenn in Nachbarstellung zur maskierten CO-Gruppe der Fructose ein negativer, zur Ionen-Bildung befähigter Substituent eingeführt ist, und daß speziell die Wirkung der Ionen-Gruppe COO' im Prinzip dieselbe ist wie die der Gruppe $\text{CH}_2.\text{O}.\text{PO}_3''$. Es lag nun die Frage nahe, ob auch bei den ungeschützten Abkömmlingen der Fructose ähnliche Parallelen vorhanden sind, insbesondere ob die Glucosonsäure als ein Modell für die bisher nur auf biochemischem Wege sehr schwer zugängliche Fructose-1-phosphorsäure betrachtet werden kann.

Unter diesem Gesichtspunkt war es reizvoll, der Frage nachzugehen, unter welchen Umständen eine Aufspaltung der C_6 -Kette der Glucosonsäure zu Verbindungen der C_3 -Reihe zu verwirklichen ist. Einen beachtlichen Beitrag zu diesem Problem brachte die Untersuchung eines

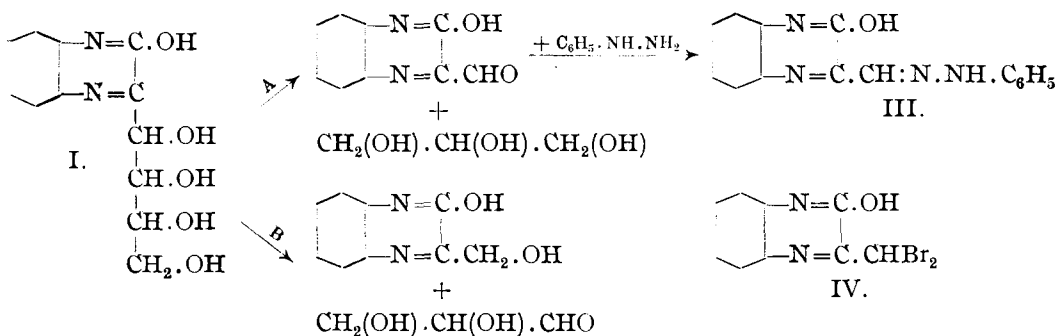
³⁾ P. Karrer u. O. Walker, *Helv. chim. Acta* **16**, 641 [1933].

¹⁾ Die früheren Mitteilungen sind erschienen: B. **60**, 1159 [1927], **63**, 843 [1930]; vergl. a. B. **58**, 2577 [1925].

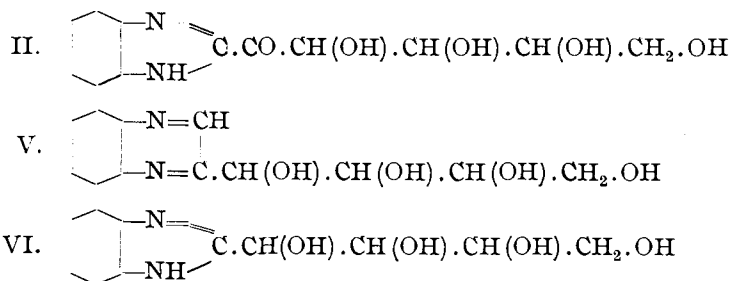
²⁾ vergl. B. **62**, 1651 [1929], **63**, 2912 [1930], **64**, 1759, 2804 [1931].

Derivates der Glucosonsäure, dessen Studium auch in anderer Beziehung von Bedeutung ist: des Kondensationsproduktes der Glucosonsäure mit *o*-Phenylendiamin. Diese Kuppelung geht in wäßriger oder alkohol. Lösung von Glucosonsäure oder ihren Estern glatt von statten und führt zu dem Chinoxalin-Derivat I, das ich zur Kennzeichnung der Konfiguration seiner Seitenkette als 3-[*d*-Arabo-tetraoxy-butyl]-2-oxy-chinoxalin bezeichnen möchte.

Die gleichfalls mögliche Formel II konnte auf Grund der folgenden Tatsachen ausgeschlossen werden: Auffällig war das Reduktionsvermögen von I, für das nicht das Chinoxalin-System als solches verantwortlich zu machen ist, denn weder 2,3-Dioxy-chinoxalin, noch 2-Methyl-3-oxy-chinoxalin reduzierten Fehlingsche Lösung oder Natriumhypoiodit. Die Ursache ist vielmehr die Sprengung der Seitenkette. Der Beweis konnte durch Umsetzung von I mit Phenyl-hydrazin erbracht werden. Kocht man eine wäßrige Lösung von I mit Phenyl-hydrazin, das zunächst unter Salz-bildung in Lösung geht, so findet folgende Spaltung statt:



Das Phenyl-hydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (III) scheidet sich allmählich in ziegelroten Nadelchen aus der kochenden Lösung ab. Seine Konstitution ergibt sich aus der Umsetzung von Phenyl-hydrazin mit 2-Oxy-3-dibrommethyl-chinoxalin, welches durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Dibrom-brenztraubensäure leicht dargestellt werden kann. Das nach Schema A als zweites Spaltstück entstehende Glycerin wurde als Tribenzoat identifiziert.



Die Hydrazon-Fraktion enthält aber noch in geringen Mengen ein anderes Phenyl-hydrazin-Derivat, dessen Reindarstellung noch nicht ge-

lungen ist. Auch war es nicht möglich, das Glycerin-tribenzoat durch Umkrystallisieren und Hochvakuum-Destillation auf seinen richtigen Schmelzpunkt zu bringen. Es haftete ihm zähe eine geringe Verunreinigung an, die Fehlingsche Lösung reduziert. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß neben der Spaltung A auch die Reaktion B stattfindet, und daß die Verunreinigungen der Hydrazon-Fraktion Glycerosazon oder Methylglyoxalosazon, die des Glycerin-tribenzoats benzozylierter Glycerinaldehyd sind.

Diese Spaltung findet offenbar schon beim Kochen der wäßrigen Lösung von I allein statt. Die Rolle des Phenyl-hydrazins dürfte im wesentlichen darin bestehen, durch Abfangung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds weitere Reaktionen der Bruchstücke untereinander zu verhindern und durch Abscheidung von III den Reaktionsverlauf nach Schema A zu begünstigen und zu beschleunigen.

Dieser Zerfall beruht also auf einer Aktivierung der H-Atome der OH-Gruppen an den C-Atomen 3 und 4 der Glucosonsäure-Kette. Sie ist durchaus vergleichbar der Depolymerisation der freien Zucker, zum Beispiel der Glucose in 2 Mol. Glycerinaldehyd oder der Umkehrung der Synthese von Ketosen aus Dioxy-aceton und Glycerinaldehyd. Sie erfolgt hier nur in viel größerem Umfange und unter milderer Bedingungen.

Im Sinne der eingangs angedeuteten Parallele interessiert nun die Frage, ob jene Aktivierung der OH-Gruppen lediglich auf das Konto der C:N-Doppelbindungen des Chinoxalin-Systems zu setzen ist, oder ob auch die am Chinoxalin-Kern stehende OH-Gruppe dabei eine Rolle spielt. Als Vergleichs-Substanz kommt das Kondensationsprodukt von Glucose mit *o*-Phenylendiamin in Betracht, das erstmalig von Griess und Harrow³⁾ beschrieben worden ist, und in den Lehrbüchern stets als Chinoxalin-Derivat (V) angesprochen wird, obgleich von seinen Entdeckern eine Benzimidazol-Formel diskutiert und meines Wissens in der späteren Literatur kein Beweis für die Chinoxalin-Struktur erbracht worden ist. E. Fischer⁴⁾ erwähnt lediglich, daß es auch aus Glucoson und *o*-Phenylendiamin entsteht.

Mit der Auffassung als Chinoxalin-Derivat gemäß V steht außer der Fischerschen Beobachtung im Einklang, daß sich diese Verbindung auch aus Fructose bildet, während die 1,1-Dimethyl-fructose von Ohle und Hecht⁵⁾ nicht mit *o*-Phenylendiamin reagiert, daß sie ferner nicht als $C_{12}H_{16}O_5N_2$, sondern als $C_{12}H_{14}O_4N_2 + H_2O$ zu formulieren ist und bei der Acetylierung nur 4 Acetylgruppen aufnimmt.

Eine Verallgemeinerung dieser Auffassung ist aber unzulässig. Das gleichfalls von Griess und Harrow⁶⁾ beschriebene Kondensationsprodukt von Arabinose und *o*-Phenylendiamin ist nämlich kein Chinoxalin-Derivat, sondern das Benzimidazol-Derivat der Arabonsäure (VI). Seine Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_4N_2$ läßt sich nicht auflösen in $C_{11}H_{12}O_3N_2 + H_2O$, denn die Verbindung erleidet bei 100° im Vakuum keinen Gewichtsverlust und liefert ein Tetraacetat, kein Triacetat. Sie unterscheidet sich von V in ihrem Verhalten charakteristisch dadurch, daß sie weder Fehlingsche Lösung, noch Natriumhypoiodit reduziert, noch mit Phenyl-hydrazin reagiert.

³⁾ B. 20, 2205 [1887]; vergl. a. Hinsberg u. Funke, B. 26, 3093 [1893].

⁴⁾ B. 23, 2121 [1890]. ⁵⁾ A. 481, 233 [1930].

⁶⁾ B. 20, 2205, 3111 [1887].

V zeigt dagegen qualitativ dieselben Reaktionen wie I, es reduziert also kochende Fehlingsche Lösung und Hypoiodit in der Kälte. Mit Phenyl-hydrazin gibt es kein Phenyl-hydrazon, doch scheint auch hier bei anhaltendem Kochen mit Phenyl-hydrazin in geringem Ausmaße ein Zerfall der Seitenkette einzutreten. Die Isolierung eines Spaltstückes gelang aber nicht.

Aus diesen Beobachtungen geht also eindeutig hervor, daß der glatte Abbau des Glucosonsäure-Derivats I nicht allein auf die C:N-Doppelbindungen zurückzuführen ist, sondern hauptsächlich durch die saure OH-Gruppe am C-Atom 2 des Chinoxalin-Ringes bedingt wird. Man darf daher erwarten, daß auch die Einführung einer negativen, ionisierbaren Gruppe am C-Atom 1 der Fructose ihre Zerfalls-Bereitschaft erheblich vergrößert. Ob die Phosphorylierung dieses Zuckers in 1- und 6-Stellung in demselben Sinne wirkt, d. h. die Neigung zur Depolymerisation verstärkt, oder in einer anderen Art, auf dem Umweg einer gekoppelten Oxydation und Reduktion, muß die weitere Untersuchung lehren. Ein Beispiel für die 2. Möglichkeit ist die Umwandlung von Estern der Glucosonsäure in die außerordentlich leicht oxydierbare Gluco-saccharosonsäure⁷⁾, über die demnächst ausführlich berichtet werden wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich verbindlichst für die Unterstützung zur Durchführung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

Glucosonsäure.

Ohle und Wolter hatten in der II. Mitteilung über diesen Gegenstand angegeben, daß sich das Natriumsalz der Glucosonsäure beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung ohne Krystallwasser abscheidet. Es hat sich inzwischen herausgestellt, daß gerade dieses Präparat kein glucosonsaures Natrium gewesen ist, sondern, daß wir seinerzeit bereits gluco-saccharonsaures Natrium in der Hand gehabt hatten. Die Nachprüfung hat ergeben, daß auch das aus wäßriger Lösung gewonnene glucosonsaure Natrium 1 Mol. Krystallwasser enthält. An diesen aus Wasser umkrystallisierten Präparaten läßt sich Mutarotation nachweisen, die zwar rasch abklingt, aber durch Zusatz von Methanol verzögert werden kann:

$[\alpha]_D^{20} = -83.0^{\circ} \rightarrow -75.24^{\circ}$ (Wasser; $c = 4.519$; Gleichgewicht nach 30 Min.) = $-95.2^{\circ} \rightarrow -72.2^{\circ}$ (Methanol + Wasser 1:3; $c = 4.886$; Gleichgewicht nach 3 Stdn.).

Der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 80-proz. Methanol gereinigte Methylester der Glucosonsäure, dessen Schmelzpunkt sich dadurch bis auf 187° steigern läßt, zeigt gleichfalls Mutarotation:

$[\alpha]_D^{20} = -80.36^{\circ} \rightarrow -70.93^{\circ}$ (Methanol + Wasser 1:3; $c = 4.256$; Anfangswert 30 Min. nach dem Zusammenmischen, Gleichgewicht nach 80 Min.).

Der Sinn der Mutarotation ist also bei beiden Verbindungen der gleiche wie bei der Fructose. Sie dürften demnach auch analog gebaut sein, d. h. als β -Form mit pyroider Struktur vorliegen.

Die hochgereinigten Salze der Glucosonsäure reduzieren Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht sofort, sondern erst nach längerer Zeit, sie

⁷⁾ s. Angew. Chem. **45**, 709 [1932], **46**, 399 [1933]; vergl. a. Maurer u. Schied, B. **66**, 1054 [1933].

entfärben weder Jod in saurer Lösung, noch reagieren sie in der Kälte mit Hypojodit, im Gegensatz zu den Rohprodukten, die bei der Hydrolyse der Diaceton-glucosonsäure anfallen. Diese enthalten stark reduzierende Verunreinigungen, die durch Umwandlung der Glucosonsäure entstanden sind und wenigstens zum Teil aus den Salzen der Gluco-saccharosonsäure bestehen.

3-[*d*-Arabo-tetraoxy-butyl]-2-oxy-chinoxalin (I).

Zu einer Lösung von 1 Mol. glucosonsaurem Kalium oder Natrium in der 5–10-fachen Menge Wasser, die 1 Äquiv. HCl enthält, gibt man 1 Mol. *o*-Phenylendiamin, das sich beim Umschwenken alsbald auflöst, und läßt die Lösung bei 20–15° über Nacht stehen. Sie ist dann zu einem Brei langer, dünner Nadeln erstarrt, die bereits nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser (etwa 1:40) analysen-rein sind. Ausbeute annähernd 80 % d. Th. Schmp. 199–200° unt. Zers.

$[\alpha]_D^{20} = -87.5^{\circ}$ (*n*-NaOH; *c* = 2.0).

0.1290 g Sbst.: 0.2566 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₂H₁₄O₅N₂ (266.1). Ber. C 54.13, H 5.30, N 10.53.

Gef. „ 54.26, „ 5.29, „ 10.86.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, erheblich leichter in siedendem verd. Alkohol. Von 5-*n*. HCl wird sie schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe aufgenommen und beim Neutralisieren mit NH₃ unter Entfärbung wieder abgeschieden. Auch in kalter verd. Natronlauge löst sie sich leicht, und sogar schon durch Zusatz von Soda wird die Wasser-Löslichkeit erheblich erhöht, doch wird aus beiden Lösungen die Substanz durch Sättigen mit CO₂ wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der salzsauren, wie der alkalischen Lösung tritt unter starker Bräunung Zersetzung ein. Fehlingsche Lösung wird erst grün, und nach kurzem Kochen beginnt die Abscheidung von Cu₂O.

Die Acetylierung durch Kochen mit Acetanhydrid führte zu keinem krystallisierten Produkt, dagegen das übliche Pyridin-Verfahren. Infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit in dieser Base muß man anfangs vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmen, bis völlige Lösung erfolgt ist. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht bei 20–15° stehen und wird dann in Eiswasser gegossen. Den Niederschlag reinigt man durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Methanol (etwa 1:7). Ausbeute rund 85 %. Schmp. 170.5–171.5°.

$[\alpha]_D^{20} = -17.38^{\circ}$ (Chloroform; *c* = 2.02).

0.0951 g Sbst.: 0.1932 g CO₂, 0.0377 g H₂O. — 0.0845 g Sbst.: 0.1726 g CO₂, 0.0377 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 8.85 ccm N (22.5°, 744 mm).

C₂₀H₂₂O₆N₂ (434.2). Ber. C 55.25, H 5.10, N 6.45.

Gef. „ 55.41, 55.71, „ 4.43, 4.99, „ 6.46.

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.3115 g Sbst.: 11.6 ccm *n*/₄-NaOH = 40.4 % Acetyl; ber. für 4 Acetyle 39.6 %.

Das Acetat liefert bei der Verseifung mit methylalkohol. Ammoniak die Muttersubstanz zurück. Bei der Acetylierung ist also keine Umlagerung erfolgt.

Oxydiert man I mit Hypojodit nach der analytischen Methode von Willstätter-Schudel-Goebel, so wird praktisch 1 Mol. J je Mol. I verbraucht:

0.1452 g Sbst.: 10.9 ccm *n*/₁₀-Jodlsg.; ber. 10.91 ccm.

Wie die genauere Untersuchung zeigte, handelt es sich jedoch um einen Zufallswert, der offenbar abhängig ist von der Alkali-Konzentration, d. h. von der Geschwindigkeit des Eintropfens der Natronlauge. Erfolgt dies langsamer, als von Goebel vorgeschrieben, so wird der Jodverbrauch größer, jedoch ohne Zahlen zu erreichen, die eine stöchiometrische Beziehung erkennen lassen. Arbeitet man zu präparativen Zwecken in höheren Konzentrationen, wobei es infolge der Schwerlöslichkeit von I in Wasser erforderlich ist, die Substanz in *n*-NaOH zu lösen, so fällt auf Zusatz von Jod ein schwarzes, schmieriges Perjodid aus, das sich auf weiteren Zusatz von Alkali wieder löst, beim Ansäuern aber unverändert ausfällt, auch nach 24-stdg. Stehen in der alkalischen Lösung. Ein großer Teil des Jods bleibt unverbraucht, und nach Zerlegung des Perjodids durch Schütteln mit Äther reduziert die wäßrige Lösung noch kräftig Fehlingsches Reagens. Allerdings gelang es in keinem Falle, das Ausgangsmaterial wieder zurückzugewinnen. Die Aufarbeitung der wäßrigen Schicht ergab lediglich geringe Mengen Dioxy-chinoxalin. Die Lösungen rochen stark nach Jodoform, jedoch entstand es nicht in wägbarer Menge.

Zur Oxydation mit KMnO_4 wurde zu einer Lösung von 1.33 g I in 60 ccm siedendem Wasser ein Gemisch von 60 ccm *n*- KMnO_4 und 10 ccm 5-*n*. H_2SO_4 zugetropft. Jeder Tropfen wurde sofort unter CO_2 -Entwicklung entfärbt. Beim Abkühlen schied sich nur eine minimale Menge eines flockigen Niederschlags aus, der abfiltriert wurde, und beim Aufbewahren über Nacht krystallisierten etwa 0.3 g Dioxy-chinoxalin. Die Seitenkette wird also unmittelbar am Chinoxalin-Kern abgetrennt.

Spaltung von I mit Phenyl-hydrazin.

Eine Lösung von 2.7 g I in 125 ccm Wasser wurde mit 1.1 g Phenyl-hydrazin (1 Mol.) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen hatten sich 1.15 g roter Nadelchen vom Schmp. $246-247.5^\circ$ (unt. Zers.) abgeschieden. Durch weiteres 12-stdg. Kochen der Mutterlauge wurde noch 1 g weniger reinen Produktes erhalten, so daß die Gesamt-ausbeute an Rohprodukt 80 % d. Th. betrug. Das so gewonnene Phenyl-hydrazon des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei der Schmelzpunkt bis auf $278-279^\circ$ erhöht werden konnte. Dieses Produkt war noch nicht ganz rein, gab aber richtige Analysenzahlen.

0.1226 g Sbst.: 0.3063 g CO_2 , 0.0497 g H_2O . — 0.1565 g Sbst.: 28.6 ccm N (16° , 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_4$ (264.1). Ber. C 68.16, H 4.58, N 21.24.

Gef. „ 68.14, „ 4.54, „ 21.39.

Die aus den Mutterlaugen erhaltenen braunroten Fraktionen waren durch geringe Mengen eines Osazons, vermutlich das des Glycerinaldehyds oder Methyl-glyoxals, verunreinigt, jedoch gelang es nicht, durch Extraktion mit Essigester ein definiertes Produkt abzutrennen.

Die nach 16-stdg. Kochen schließlich anfallende braunrote Lösung gab nach mehrmaligem 6-stdg. Kochen keinen erheblichen Niederschlag mehr und hinterließ nach Entfärbung mit Tierkohle und Eindampfen im Vakuum ein bräunliches Harz, das nach Methyl-glyoxal roch. Dieses wurde in kleinen Portionen mit insgesamt 20 ccm Pyridin kalt extrahiert. Die Pyridin-Lösung blieb, mit 7 g Benzoylchlorid versetzt, 2 Tage bei $15-20^\circ$ und wurde im Scheidetrichter mit Wasser und Äther behandelt, wobei ein erheblicher Teil des Reaktionsproduktes als schwarzbraunes Harz ausfiel. Die in der üblichen Weise gereinigte ätherische Schicht hinterließ

beim Eindunsten einen rotbraunen Sirup, der sich in Methanol teilweise löste unter Abscheidung milchig-weißer Öltropfen. Diese erstarrten beim Abkühlen auf 0° und erwiesen sich als unreines Tribenzoyl-glycerin vom Schmp. $45-55^{\circ}$. Durch Umkrystallisieren aus Äthanol und Hochvakuum-Destillation ließ sich sein Schmelzpunkt nicht über $55-58^{\circ}$ erhöhen. Ein Gemisch mit reinem Tribenzoyl-glycerin vom Schmp. $72-73^{\circ}$ schmolz bei $60-65^{\circ}$. Das Präparat reduzierte nach längerem Kochen schwach, aber deutlich Fehlingsche Lösung.

3-Dibrommethyl-2-oxy-chinoxalin⁸⁾ (IV).

7.45 g Dibrom-brenztraubensäure und 3.26 g *o*-Phenylendiamin wurden zusammen in 120 ccm kaltem absol. Alkohol unter Umschwenken rasch gelöst und über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Es hatten sich 6.7 g des Chinoxalin-Derivates vom Schmp. 245° (unt. Zers.) ausgeschieden. Bei einem analog, aber in wäßriger Lösung dargestellten Präparat konnte der höhere Schmelzpunkt 250° erzielt werden. Die Ausbeute war aber schlechter. Die Substanz spaltet leicht Brom ab, kann daher nur aus indifferenten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Sie besitzt aber nur in Anisol eine genügende Löslichkeit und scheint auch darin infolge der hohen Temperatur verändert zu werden, denn die beim Abkühlen ausfallenden Nadeln schmolzen bereits bei 163° . Wir haben daher auf eine Reinigung verzichtet, zumal die nach dem Alkohol-Verfahren gewonnenen Präparate gute Analysen-Zahlen gaben.

0.1198 g Sbst.: 9.1 ccm N (21° , 757 mm). — 0.2217 g Sbst.: 0.2606 g AgBr

$C_8H_6ON_2Br_2$ (317.9). Ber. N 8.81, Br 50.28. Gef. N 8.62, Br 50.02.

Die Umwandlung des Dibrommethyl-oxy-chinoxalins in das Phenyl-hydrason des Oxy-chinoxalin-aldehyds geschieht am besten durch Kochen mit 3 Molen Phenyl-hydrazin in 50-proz. Alkohol, wobei fast quantitative Ausbeuten erzielt werden können. Das reinste Präparat zeigte den Schmp. $286-287^{\circ}$ unt. Zers. Seine Mischung mit dem aus der Glucosonsäure-Verbindung I gewonnenen Präparat vom Schmp. $278-279^{\circ}$ schmolz bei $281-282^{\circ}$.

3-[*d*-Arabo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (V).

1.8 g Fructose und 1.1 g *o*-Phenylendiamin wurden mit 20 ccm Wasser und 2 ccm 50-proz. Essigsäure 1.5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen 0.25 g feine, lange Nadeln wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie schmolzen bei $187-188^{\circ}$ (unt. Zers.) und waren identisch mit dem in derselben Weise aus Glucose bereiteten Produkt.

$[\alpha]_D^{20} = -75.2^{\circ}$ (5-n. HCl; $c = 2.006$).

0.1233 g Sbst.: 0.2434 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.8959 g Sbst.: 0.0651 g H_2O (100° , 20 mm; P_2O_5).

$C_{12}H_{14}O_4N_2 + H_2O$ (268.1). Ber. C 53.71, H 6.02, H_2O 6.71.

Gef. „ 53.81, „ 6.20, „ 7.27.

Tetraacetat: 1 g Chinoxalin-Derivat V wurde als Hydrat in 6 ccm Pyridin und 3.4 g Acetanhydrid (6 Mol.) bei 20° Temperatur

⁸⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dr. G. von François.

unter Umschütteln gelöst. Ein sich danach ausscheidender Niederschlag ging von selbst wieder in Lösung. Nach Aufbewahren über Nacht wurde die Lösung in viel Eiswasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g. Schmp. 120°.

$[\alpha]_D^{20} = -30.32^{\circ}$ (Chloroform; $c = 3.258$).

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.3742 g Sbst.: 13.75 ccm $n/4$ -NaOH = 39.5 % Acetyl; für $C_{20}H_{22}O_8N_2$ (418.2) ber. 41.15 % Acetyl.

μ -[*l*-Arabo-tetraoxy-butyl]-benzimidazol (VI).

Die aus *l*-Arabinose und *o*-Phenyldiamin nach Griess und Harrow bereitete Verbindung krystallisierte aus Wasser in einseitig schief abgeschnittenen Prismen, schmolz bei 234° unt. Zers. und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +51.96^{\circ}$ (5-n. HCl; $c = 1.636$). Sie erleidet bei 100° im Vakuum über P_2O_5 keinen Gewichtsverlust, reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch Hypojodit und reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin.

0.1111 g Sbst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1549 g Sbst.: 15.85 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{11}H_{14}O_4N_2$ (238.1). Ber. C 55.44, H 5.92, N 11.76.

Gef. „ 55.43, „ 6.19, „ 11.96.

Tetraacetylderivat: 0.95 g Benzimidazol-Derivat VI wurden mit 3 ccm Acetanhydrid und 5 ccm Pyridin auf der Maschine geschüttelt. Über Nacht hatte sich alles gelöst. Der durch Eindampfen im Vakuum gewonnene, sirupöse Rückstand wurde mit Äther und Wasser aufgenommen und in üblicher Weise verarbeitet. Bereits beim Trocknen der ätherischen Lösung schieden sich auf den Chlorcalcium-Stücken Drusen feiner Nadelchen ab, während der Äther beim Eindunsten einen mit Nadeln durchsetzten Sirup hinterließ. Dieser Sirup konnte durch Behandlung mit kaltem Benzol herausgelöst werden, die zurückbleibenden Nadeln schieden sich aus heißem Benzol in prismatischen, würfel-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 141–142° ab. Die auf dem Chlorcalcium gewachsenen Nadel-Drusen wurden mit kaltem Chloroform herausgelöst und nach dessen Verdunsten gleichfalls aus Benzol umkrystallisiert. Das Produkt war mit der zweiten Fraktion identisch. Die Ausbeute war sehr gering und reichte für eine Acetyl-Bestimmung nicht aus, so daß ich mich auf eine Mikro-analyse beschränken mußte, die aber eine einwandfreie Entscheidung zwischen dem Tetraacetat von VI und dem Triacetat eines Trioxypropyl-chinoxalins gestattet.

4.593 mg Sbst.: 9.465 mg CO_2 , 2.240 mg H_2O . — 3.406 mg Sbst.: 0.210 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{19}H_{22}O_8N_2$ (406.2). Ber. C 56.12, H 5.46, N 6.90.

$C_{17}H_{18}O_6N_2$ (346.2). Ber. C 58.93, H 5.21, N 8.09.

Gef. „ 56.20, „ 5.46, „ 7.02.