

**109. Heinz Erlbach und Heinz Ohle: *d*-Gluco-saccharosonsäure, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Konstitution der Gluco-saccharosonsäure und ihrer *o*-Phenylendiamin-Verbindung.**

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

(Eingegangen am 20. Februar 1934.)

Um zu entscheiden, ob die Gluco-saccharosonsäure noch zwei benachbarte CO-Gruppen enthält oder nicht, prüften wir ihr Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin, bekamen aber nur geringe Mengen eines gelben Produktes. Weit bessere Ergebnisse zeitigten die Versuche mit dehydrierter Säure, nachdem wir im gewöhnlichen *p*-Chinon ein ausgezeichnetes, die weiteren Umsetzungen nicht störendes Oxydationsmittel entdeckt hatten.

Die Dehydrierung der Gluco-saccharosonsäure mit Chinon geht sowohl in wäßriger als auch in alkohol. Lösung glatt und praktisch quantitativ von statten unter Bildung des Lactons der 2,3-Diketo-gluconsäure (II), das wir allerdings bisher noch nicht in Substanz isoliert haben. In wäßriger Lösung wird es leicht verseift und spaltet im Gegensatz zur Gluco-saccharosonsäure schon bei gelindem Erwärmen CO<sub>2</sub> ab. Beim Kochen ist die CO<sub>2</sub>-Abscheidung nach kurzer Zeit quantitativ, doch scheint dabei ein weitgehender Zerfall stattzufinden, denn Arabinoson läßt sich nicht nachweisen.

Die kalt bereitete Lösung des Lactons der 2,3-Diketo-gluconsäure gibt bei der Umsetzung mit 1 Mol. *o*-Phenylendiamin ein in Wasser wenig lösliches, leicht veränderliches Kondensationsprodukt C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> bzw. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, für das die Formel III oder IIIa in Frage kommen. Wir bevorzugen Formel II, obgleich die Substanz im Vakuum bei 100° kein Wasser verliert und in Alkalien löslich ist. Diese Löslichkeit kann auch durch die Ketonhydrat-Gruppe oder eine Lactol-Form bedingt sein. Durch Acetylierung eine Entscheidung herbeizuführen, mißlang. Das Vorhandensein einer CO-Gruppe wird durch die Bildung eines roten Phenyl-hydrazons bewiesen, das gleichfalls die Bruttoformel C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, nicht C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, besitzt. Die mit sehr guter Ausbeute stattfindende Kondensation zu dem Bis-*o*-Phenylendiamin-Körper IV spricht dagegen eindeutig für III.

Mit 2 Molen *o*-Phenylendiamin gibt II in fast quantitativer Ausbeute die Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (IV), die aus Wasser in einer weißen, aus Alkohol in einer gelben Modifikation ausfällt. Sie entsteht gleichfalls aus III und ist identisch mit dem gelben Produkt, das direkt aus Gluco-saccharosonsäure mit *o*-Phenylendiamin hervorgeht. Die Haftstellen der Phenylendiamin-Komplexe ergeben sich 1) aus dem Umstand, daß Mesoxal-ester entsprechend der Gleichung: RO.CO.CO.CO.OR + 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> + 2 R.OH + H<sub>2</sub>O eine ganz analog gebaute Substanz liefert, 2) daraus, daß verd. Mineralsäuren aus IV schon in der Kälte 1 Mol. *o*-Phenylendiamin abspalten unter Ausscheidung des  $\gamma$ -Lactons der 3-(*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxypropyl-1')-chinoxalin-2-carbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (V), dessen Lacton-Struktur durch die Bildung eines Natriumsalzes der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na, eines Amids C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und eines Hydrazids C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zum Ausdruck kommt. V liefert ein gut krystallisiertes Diacetat (VI) und ein Isopropyliden-Derivat (VII), woraus folgt, daß die beiden OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen stehen.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 67, 324 [1934].

Das gleiche Diacetat erhält man durch direkte Acetylierung von IV. Die aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Glyceryl-chinoxalin-carbonsäure geht unter Mutarotation in ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lacton über. Rein erhält man das  $\delta$ -Lacton (VIII) durch Säure-Spaltung des Natriumsalzes der Isopropyliden-glyceryl-chinoxalin-2-carbonsäure, allerdings in sehr geringer Ausbeute, neben Gemischen der beiden Lactone; IV muß folglich einen  $\gamma$ -Lactonring enthalten. Das Lacton V kondensiert sich aber nicht mehr mit *o*-Phenylendiamin, ebensowenig wie die Oxy-chinoxalin-carbonsäure. Aus der Fähigkeit der Glyceryl-chinoxalin-carbonsäure, 2 Lactone bilden zu können, ergeben sich zwanglos die Bindungsstellen der beiden N-Atome an den C-Atomen 2 und 3 der Saccharosonsäure. Die Stellung der Carboxylgruppe durch Hofmannschen Abbau des Amids oder durch Curtius-Abbau des Hydrazids zu beweisen, mißlang, weil dabei lediglich ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lacton gebildet wurde.

Das Lacton V reduziert Fehlingsche Lösung, trotzdem es keine CO-Gruppe enthält. Ob diese Eigenschaft auf einer Molekülsplattung wie bei dem Phenylendiamin-Derivat der Glucosonsäure<sup>2)</sup> oder auf einer Wasser-Abspaltung beruht, muß noch entschieden werden. Beim Kochen mit absol. Alkohol und *p*-Toluol-sulfonsäure wird jedenfalls teilweise Wasser abgespalten, und das entstandene Methylketon zerfällt unter Bildung von Essigester. Bei der Acetyl-Bestimmung des Acetats findet man daher erheblich zuviel Acetyl.

Dehydriert man das Natriumsalz der Gluco-saccharosonsäure mit Chinon, gibt die äquivalente Menge HCl hinzu und kuppelt mit *o*-Phenylendiamin, so bilden sich nur geringe Mengen von IV. Setzt man dagegen die neutrale Lösung des Dehydrierungsproduktes direkt mit 1 Mol Phenylendiamin um, so entsteht IV überhaupt nicht, wohl aber das Natriumsalz der Glyceryl-chinoxalin-carbonsäure in einer Ausbeute von etwa 70 % d. Th. Offenbar wird also bei der Dehydrierung des Natriumsalzes das primär gebildete Lacton II sofort verseift. Ein zweites Oxydationsprodukt konnte bisher nicht gefaßt werden. Unsere frühere Auffassung von dem Oxydationsverlauf in neutraler Lösung trifft danach nicht zu. Die schlechten Ausbeuten an Oxalsäure bei der Oxydation mit Hypojodit dürften daher nicht auf einer verschiedenartigen Oxydation der Saccharosonsäure, sondern auf sekundäre Veränderungen der 2,3-Diketo-gluconsäure zurückzuführen sein.

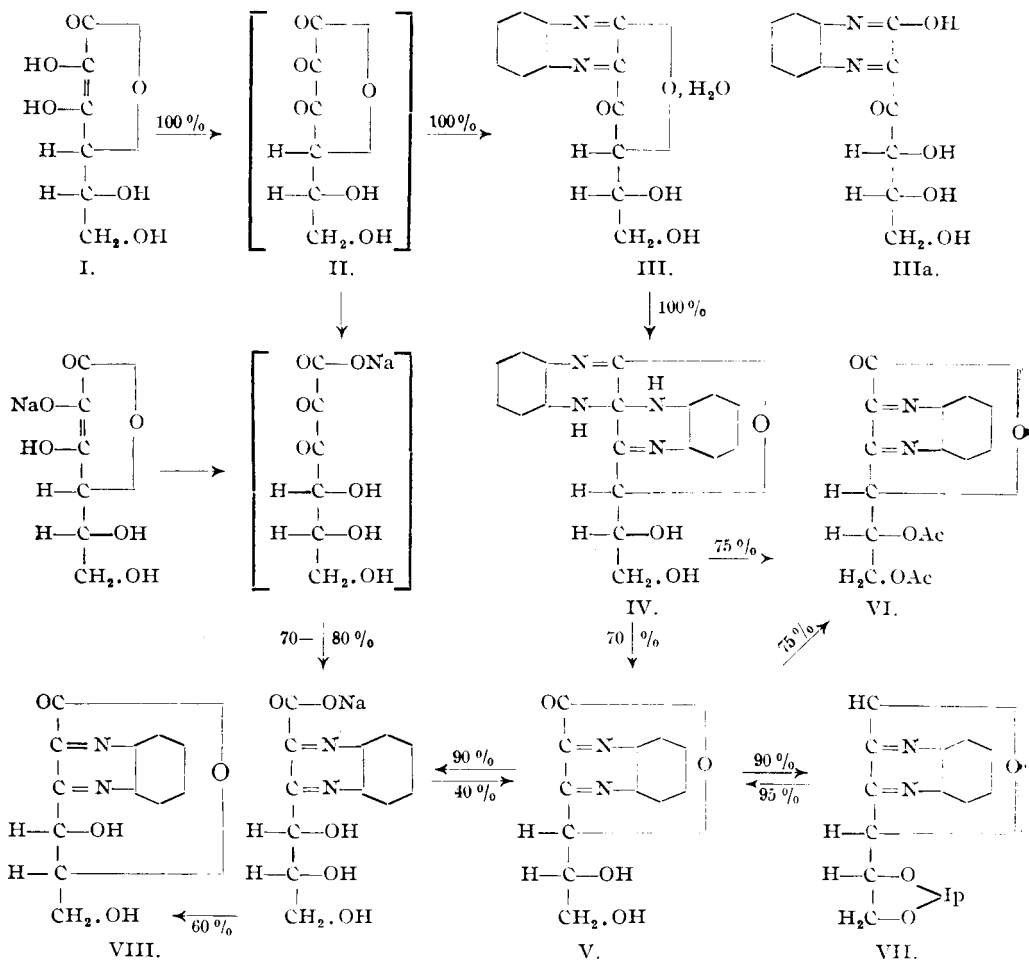
Die oben beschriebenen Umwandlungen beweisen 1) daß sich die Phenylendiamin-Verbindungen der Gluco-saccharosonsäure nicht von dieser selbst, sondern von der 2,3-Diketo-gluconsäure ableiten, 2) daß die freie Saccharosonsäure (I) die gleiche Struktur besitzt wie die Ascorbinsäure. *l*-Ascorbinsäure und *d*-Gluco-saccharosonsäure unterscheiden sich mithin lediglich durch die Konfiguration des C-Atoms 5. Nachdem diese Untersuchung so gut wie abgeschlossen war, gelangte die Arbeit von Haworth, Hirst und Mitarbeitern<sup>3)</sup> zu unserer Kenntnis, in der die Synthese der *l*-Gluco-saccharosonsäure aus *l*-Arabinosen und HCN beschrieben wird. Diese Synthese ermöglicht jedoch noch keine Entscheidung zwischen den zur Wahl stehenden Formeln. Auch der Abbau über die Methylverbindungen der Ascorbinsäure von Hirst und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, sowie die Entstehung von Formaldehyd bei

<sup>2)</sup> B. 67, 155 [1934].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 62.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1933, 1270.

der Oxydation der Dimethyl-ascorbinsäure mit Bleitetraacetat nach Criegee<sup>5)</sup> beweisen keineswegs die  $\gamma$ -Lacton-Struktur der Saccharosonsäure so eindeutig wie die hier beschriebene Umsetzungsreihe, die in der folgenden Formel-Tabelle noch einmal übersichtlich zusammengestellt ist.



Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Gewährung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung der Gluco-saccharosonsäure mit Chinon.

1) Eine Lösung von 1.08 g gluco-saccharosonsaurem Natrium ( $1/200$  Mol) in 25 ccm Wasser + 1 ccm 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde bei 20° mit 0.54 g

<sup>5)</sup> vergl. Micheel u. Kraft, Ztschr. physiol. Chem. **222**, 255 [1933].

Chinon ( $\frac{1}{200}$  Mol) bis zur Auflösung des Chinhydrons geschüttelt. Die farblose Flüssigkeit färbte sich beim Kochen gelb und gab 191.6 mg  $\text{CO}_2$ , ber. 220 mg. Sie enthielt keine Oxalsäure und reduzierte nur noch schwach Fehlingsche Lösung, gab mit *o*-Phenylendiamin kein schwer lösliches Kondensationsprodukt und mit Phenylhydrazin nur geringe Mengen eines schmierigen Niederschlages.

2) Eine Lösung von 1.08 g gluco-saccharosonsaurem Natrium in 25 ccm Wasser wurde mit 0.54 g Chinon bis zur Auflösung des Chinhydrons bei 20° geschüttelt. Die gelbe Lösung gab nach 1-stdg. Kochen 183 mg  $\text{CO}_2$  (ber. 220 mg) und enthielt 63 mg Oxalsäure. Die Dehydrierung des Salzes erfolgte viel schneller als die der freien Säure. Wenn wir die Dehydrierung bei etwa 5° ausführten, entstanden höchstens Spuren Oxalsäure.

3) 5 g gluco-saccharosonsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser mit 3 g Chinon (ber. 2.5 g) bei etwa 5° dehydriert. Nach Absaugen des Hydrochinons und ungelöst gebliebener Reste Chinhydrons schied das Filtrat beim Eintropfen in 500 ccm Alkohol etwa 5 g eines amorphen, gelblichen Pulvers ab, das sich durch Umfällen nicht in besserer Form gewinnen ließ und nach der Jod-Titration noch 1.7% Ausgangsmaterial enthielt.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23.45^\circ \rightarrow -32.0^\circ \text{ (Wasser; } c = 1.876).$$

$$0.2987 \text{ g Sbst.: } 0.0854 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 9.25\% \text{ Na.}$$

Ber. für das Dihydrat eines diketo-hexonsauren Natriums  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} : 9.18\% \text{ Na.}$

Bei der Dehydrierung des Salzes mit Chinon bei 100° wurden 2 Mole Chinon verbraucht und 264.4 mg  $\text{CO}_2$  statt 220 mg entwickelt. Oxalsäure trat dabei nicht auf.

### 3-(*d*-Erythroyl)-2-oxy-chinoxalin-anhydrid (III).

Man dehydriert 1 Mol Saccharosonsäure in 10 Teilen Wasser mit 1 Mol Chinon bei 20° und versetzt nach Verschwinden der letzten Reste Chinhydron (nach 2–3 Stdn.) mit 1 Mol *o*-Phenylendiamin. Innerhalb 24 Stdn. krystallisieren fast 100% d. Th. der Verbindung III vom Schmp. 125° unt. Zers. Durch Umlösen aus Alkohol wird der Schmp. nur langsam erhöht. Aus Aceton erhält man den Stoff in fast weißen, mikroskopischen Prismen vom Schmp. 171° unt. Zers., die sich an der Luft langsam rötlich färben.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -100.2^\circ \text{ (Pyridin; } c = 4.104).$$

$$0.1370 \text{ g Sbst.: } 0.2732 \text{ g CO}_2, 0.0575 \text{ g H}_2\text{O. — } 0.1418 \text{ g Sbst.: } 12.95 \text{ ccm N (14}^\circ, 761 \text{ mm).}$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 \text{ (264.1). Ber. C 54.54, H 4.58, N 10.61.}$$

$$\text{Gef. „ 54.39, „ 4.70, „ 10.88.}$$

Die Löslichkeit im heißen Alkohol ist ungefähr 1:10, in kaltem Alkohol 1:25, in heißem Aceton 1:110, in kaltem Aceton 1:180. Die Substanz löst sich bereits in kalter 2-n. Sodalösung und reduziert Fehlings-Reagens in der Wärme rasch und kräftig. Die alkalischen und sauren Lösungen färben sich bei 20° allmählich, bei 100° sofort braun, ebenso die Lösung in methylalkohol. Ammoniak.

Phenyl-hydrazon: Aus einer Lösung von 0.5 g der Verbindung III und 0.22 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. Alkohol krystallisierten

in 24 Stdn. bei 20° 0.6 g des orangeroten Hydrazons (76.5 % d. Th.), die nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol bei 203° unt. Zers. schmolzen.

$[\alpha]_D^{16} = -84.6^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.922$ ).

0.1551 g Subst.: 0.3472 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O. — 0.1741 g Subst.: 22.65 ccm N (12.5°, 760.6 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (354.2). Ber. C 60.98, H 5.12, N 15.85.

Gef. „ 61.05, „ 5.37, „ 15.53.

### Bis-*o*-phenylendiamin-Körper des 2,3-Diketo-gluconsäure- $\gamma$ -lactons (IV).

Eine Lösung von 86.4 g saccharosonsaurem Natrium in 720 ccm Wasser + 80 ccm 5-n. HCl wurde zuerst bei 5°, dann bei 17° mit 43.2 g Chinon in 5 Stdn. dehydriert. Darin wurden 86.4 g *o*-Phenylendiamin (2 Mole) unter Rühren bei 20° rasch gelöst. Als bald setzte die Abscheidung dünner, weicher, schwach gelblicher Nadeln ein. Nach 2 Stdn. hatten sich 95 g vom Schmp. 208° und  $[\alpha]_D^{22} = +72.9^\circ$  (*n*-HCl;  $c = 1.439$ ) und aus den Mutterlauge nach 24 Stdn. 32 g vom Schmp. 206° und  $[\alpha]_D^{22} = +70.6^\circ$  (*n*-HCl;  $c = 1.388$ ) abgeschieden, zusammen 89.5 % d. Th. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol (1:135) erhielten wir lange, intensiv gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 212° unt. Zers. und  $[\alpha]_D^{20} = +73.7^\circ$  (*n*-HCl;  $c = 1.33$ );  $[\alpha]_D^{19} = -14.54^\circ \rightarrow -11.18^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.788$ ; Endwert nach 5 Stdn.). Die Drehung in *n*-HCl geht gleichfalls allmählich zurück, infolge Abspaltung von *o*-Phenylendiamin.

0.2187 g verloren bei 135°/14 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0120 g H<sub>2</sub>O. — 4.890 mg Subst.: 10.885 mg CO<sub>2</sub>, 2.260 mg H<sub>2</sub>O. — 3.000 mg Subst.: 0.409 ccm N (25°, 761 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (354.2). Ber. C 60.98, H 5.12, N 15.85, H<sub>2</sub>O 5.06.

Gef. „ 60.72, „ 5.17, „ 15.69, „ 5.09.

Die Lösungen von IV in Säuren zeigen die Reaktionen des *o*-Phenylendiamins. In kalter Natronlauge ist IV nicht löslich, dagegen in heißer unter Rotfärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet. Die alkalische Lösung reduziert beim Kochen Fehlings Reagens.

Die gleiche Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man eine wäßrige Lösung von II und der äquivalenten Menge *o*-Phenylendiamin über Nacht bei 20° aufbewahrt.

Acetylierung: Die besten Ausbeuten an Acetylverbindung VI (75 % d. Th.) erhält man, wenn IV mit 10 Tln. Acetanhydrid 45 Min. gekocht wird. Man destilliert im Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit Aceton auf und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Das rohe Produkt schmilzt bei 179—180° und wird durch 1-maliges Umkrystallisieren aus 100 Tln. Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 185—186° rein erhalten.

$[\alpha]_D^{19} = +133.5^\circ$  (Chloroform;  $c = 1.18$ ).

5.261 mg Subst.: 11.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.020 mg H<sub>2</sub>O. — 3.090 mg Subst.: 0.225 ccm N (21.5°, 775 mm). — 0.2281 g Subst.: 7.2 ccm  $n/4$ -NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (330.1). Ber. C 58.16, H 4.37, N 8.49, 2CH<sub>3</sub>·CO 25.91.

Gef. „ 58.02, „ 4.30, „ 8.65, Acetyl 33.95.

Das Acetat ist identisch mit dem Diacetylderivat des 3-Glyceryl-chinoxalin-2-carbonsäure-lactons, das bei der gleichen Arbeitsweise auch nur zu 75 % d. Th. als maximale Ausbeute erhalten werden konnte.

Bis-*o*-phenylendiamin-Verbindung des 2,3-Diketo-*l*-idonsäure- $\gamma$ -lactons aus dehydrierter Ascorbinsäure.

Eine Probe *l*-Ascorbinsäure, die wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Szent Györgyi verdanken, verhielt sich bei der Dehydrierung mit Chinon und Kuppelung mit *o*-Phenylendiamin wie die Gluco-saccharosonsäure. 0.383 g Ascorbinsäure wurde in 7 ccm Alkohol gelöst, mit 0.235 g Chinon dehydriert und mit 0.470 g *o*-Phenylendiamin (2 Mole) kondensiert. Es entstanden 0.47 g = 61 % d. Th. gelbe Nadeln, die nach Umlösen aus Alkohol bei 177° unt. Zers. schmolzen. Sie verloren im Gegensatz zu IV bei 130°/15 mm kein Wasser.

$$[\alpha]_D^{19} = +86.8^{\circ} \text{ (n-HCl; c = 1.501).}$$

4.747 mg Sbst.: 10.605 mg CO<sub>2</sub>, 2.260 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Sbst.: 16.35 ccm N (16°, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (354.2). Ber. C 60.98, H 5.12, N 15.85.

Gef. „ 60.99, „ 5.33, „ 15.96.

3-(*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1')-chinoxalin-2-carbonsäure- $\gamma$ -lacton (V).

120 g Bis-*o*-phenylendiamin-Körper IV löst man in 3 Molen = 1000 ccm *n*-HCl + 500 ccm Wasser bei 20°. Nach Aufbewahren über Nacht bei 20° haben sich 47 g = 56 % d. Th. V in mikroskopischen, bräunlichen Nadelchen vom Schmp. 184–186° unt. Zers. und  $[\alpha]_D^{20} = +150^{\circ}$  (Pyridin; c = 2.028) abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus 30 Tln. Wasser erhält man rein weiße Nadeln vom Schmp. 187°;  $[\alpha]_D^{20} = +151^{\circ}$  (Pyridin; c = 2.099),  $[\alpha]_D^{25} = +117.5^{\circ}$  (Alkohol + Wasser 1:6.25; c = 0.404). Dabei bildet sich aber eine geringe Menge  $\delta$ -Lacton, so daß die aus den Mutterlaugen anfallenden Fraktionen einen niedrigeren Schmp. und eine niedrigere Drehung zeigen. Die Ausbeute dürfte sich noch wesentlich steigern lassen, da unter den oben angegebenen Bedingungen einerseits IV noch nicht restlos umgesetzt, V aber wahrscheinlich zum Teil schon weiter verändert ist. Nimmt man die Reaktion in der Wärme vor, so verharzt die Substanz. In einem anderen Versuch unter den obigen Bedingungen krystallisierte nach Neutralisation mit NH<sub>3</sub> als 2. Fraktion noch eine erhebliche Menge Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an V betrug in diesem Falle 70 % d. Th.

0.1048 g Sbst.: 0.2257 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O. — 0.1537 g Sbst.: 15.25 ccm N (18°, 754 mm). — 0.3321 g Sbst.: 3.45 ccm *n*/<sub>4</sub>-NaOH.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (246.1). Ber. C 58.51, H 4.10, N 11.38, Acetyl 17.64.

Gef. „ 58.74, „ 4.47, „ 11.55, „ 11.17.

V löst sich in kalter Natronlauge unter Salzbildung, zeigt dann  $[\alpha]_D^{21} = -18.56^{\circ}$  (*n*/<sub>4</sub>-NaOH; c = 2.0468) und reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen.

Die Acetylierung mit der 10-fachen Menge siedendem Acetanhydrid (45 Min.) lieferte bei der gleichen Aufarbeitung wie bei der Acetylierung von IV ebenfalls 75 % d. Th. des Diacetats VI vom Schmp. 184°, das nach Drehung und Misch-Schmp. mit jenem Produkt identisch war.

Das Natriumsalz der 3-(*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1')-chinoxalin-2-carbonsäure bildet sich glatt bei der Titration des Lactons mit NaOH gegen Phenol-phthalein bei 20°. Nach Eindampfen im Vakuum

krystallisiert man das Salz aus gewöhnlichem Alkohol (1:160) um; das Rohprodukt schmolz bei 209°, das gereinigte bei 216°. Ausbeute bis 91% d. Th.

$$[\alpha]_D^{24} = -12.62^\circ \text{ (Wasser; } c = 2.456).$$

0.2000 g Sbst.: 0.0491 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na (286.1). Ber. Na 8.04. Gef. Na 7.95.

Das gleiche Salz entsteht direkt aus dehydrierter Saccharosonsäure, wenn die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin in neutraler Lösung vorgenommen wird: 1. Eine Lösung von 2.16 g saccharosonsaurem Natrium in 25 ccm 0.4-*n*. HCl wurde mit 1.1 g Chinon dehydriert, mit 10 ccm *n*-NaOH neutralisiert und mit 1.08 g Phenylendiamin 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Eindampfen im Vakuum und Umlösen aus Alkohol erhielten wir 1.85 g des Natriumsalzes vom Schmp. 203° und  $[\alpha]_D^{20} = -14.1^\circ$  (Wasser;  $c = 3.055$ ). — 2. Eine Lösung von 2.16 g saccharosonsaurem Natrium in 25 ccm Wasser wurde bei 5° mit 1.08 g Chinon dehydriert und wie unter 1 behandelt. 0.2 g Ausgangsmaterial waren unverändert geblieben und 1.8 g Na-Salz des Chinoxalin-Derivates entstanden = 77% d. Th., bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Salz bei 216° und zeigte  $[\alpha]_D^{20} = -13.2^\circ$  (Wasser;  $c = 1.288$ ).

In der äquivalenten Menge sehr verd. HCl gelöst, zeigt das Na-Salz  $[\alpha]_D = +38.4^\circ$  (umgerechnet auf Lacton: +43.6°) und geht in 3 Tagen auf -20° zurück. Die freie Säure dreht also rechts, während ihre Ionen links drehen. Da aber das  $\gamma$ -Lacton in Wasser eine starke Rechtsdrehung besitzt, kann die Linksdrehung nur auf der Bildung eines  $\delta$ -Lactons beruhen. Aus diesen Gleichgewichts-Lösungen scheiden sich meist Gemische beider Lactone ab, deren Schmp. und Drehungen stark variieren. Die erste Fraktion ist am reichsten an  $\delta$ -Lacton, wie sich aus der Drehung  $[\alpha]_D^{21} = +92.2$  (Pyridin;  $c = 2.56$ ) und aus der Krystallwasser-Bestimmung ergibt. Das  $\delta$ -Lacton krystallisiert nämlich mit 1 Mol. Wasser. Die Gemische gaben beim Trocknen etwa 5% Wasser, während das  $\delta$ -Lacton 6.82% enthält. Rein gewonnen wurde das  $\delta$ -Lacton bei der Spaltung des Natriumsalzes der Aceton-Verbindung (s. dort). Die Lacton-Gemische gaben aber in guter Ausbeute das Natriumsalz der Chinoxalin-carbonsäure zurück, so daß das  $\delta$ -Lacton nicht eine andere Struktur oder Konfiguration besitzen kann.

0.3428 g Lacton-Gemisch, enthaltend etwa 70%  $\delta$ -Lacton, verbrauchten 5.20 ccm  $n/4$ -NaOH und gaben 0.35 g Natriumsalz vom Schmp. 210–213° und  $[\alpha]_D^{21} = -13.1^\circ$  (Wasser;  $c = 2.677$ ).

Das Amid der 3-(*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1')-chinoxalin-2-carbonsäure erhält man durch Behandlung des  $\gamma$ -Lactons V oder seines Diacetats VI mit methylalkohol. Ammoniak bei 20°. Es krystallisiert aus absol. Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 167° unt. Zers. und  $[\alpha]_D^{16} = -86.8^\circ$  (Pyridin;  $c = 3.03$ ), reduziert siedende Fehlingsche Lösung, spaltet mit Natronlauge NH<sub>3</sub> ab, gibt bei der Acetylierung das Diacetat des  $\gamma$ -Lactons VI und mit verd. HCl das  $\gamma$ -Lacton V selbst.

0.1647 g Sbst.: 0.3310 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 16.65 ccm N (12°, 762 mm). — 0.3012 g Sbst.: 2.7 ccm  $n/4$ -NaOH.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (263.1). Ber. C 54.73, H 4.98, N 15.96, Acetyl 16.35.

Gef. „ 54.81, „ 5.01, „ 15.85, „ 9.55.

Eine Lösung von 0.5262 g Amid in 50 ccm *n*-HCl zeigte  $[\alpha]_D = +82.7^\circ \rightarrow +90.3^\circ$  und schied 0.25 g des  $\gamma$ -Lactons aus. Durch den großen Überschuß an HCl wird die Bildung des  $\gamma$ -Lactons begünstigt wie bei den Hexonsäuren.

Das Hydrazid der 3-(*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1')-chin-oxalin-2-carbonsäure entsteht aus dem  $\gamma$ -Lacton V mit 1 Mol Hydrazin-Hydrat in absol. Alkohol bei 20° in quantitativer Ausbeute. Nadeln vom Schmp. 171°.

$$[\alpha]_D^{22} = -77.96^0 \text{ (Pyridin; } c = 1.988).$$

4.845 mg Sbst.: 9.225 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O. — 3.364 mg Sbst.: 0.597 ccm N (25°, 775 mm).

$$C_{12}H_{14}O_4N_4 \text{ (278.1). Ber. C 51.78, H 5.07, N 20.15.}$$

$$\text{Gef. „ 51.93, „ 5.36, „ 20.25.}$$

### 3 - (2'.3' - Isopropyliden - *d* - erythro - 1'.2'.3' - trioxy-propyl-1') - chinoxalin-2-carbonsäure- $\gamma$ -lacton (VII).

Diese Verbindung bildet sich schon bei der Acetonierung des  $\gamma$ -Lactons V mit CuSO<sub>4</sub> als Katalysator, der Prozeß geht aber wegen der geringen Löslichkeit des Lactons in kaltem Aceton außerordentlich langsam. Aus 2.46 g V wurden nach 4-tägigem Schütteln nur 0.3 g VII erhalten. Glatt erfolgt die Darstellung von VII, wenn man 2.46 g des  $\gamma$ -Lactons V mit 75 ccm Aceton und 1 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schüttelt. In 10 Min. ist Lösung eingetreten, und kurz danach beginnt die Krystallisation des Aceton-Körpers. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Füllen mit Wasser eine 2. Fraktion. Gesamtausbeute etwa 90 % d. Th. Schmp. 225° unt. Zers.

$$[\alpha]_D^{21} = +109.8^0 \text{ (Pyridin; } c = 2.615).$$

0.1030 g Sbst.: 0.2382 g CO<sub>2</sub>, 0.0465 g H<sub>2</sub>O. — 0.2138 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 742 mm).

$$C_{15}H_{14}O_4N_2 \text{ (286.1). Ber. C 62.91, H 4.93, N 9.79.}$$

$$\text{Gef. „ 63.07, „ 5.05, „ 9.90.}$$

Die Substanz ist unlöslich in kaltem, nur sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in kaltem Alkohol etwa 1:700, in heißem 1:70, ferner löslich in heißem Essigester, Benzol und Eisessig, löslich in kalter Natronlauge unter Salzbildung, unlöslich in kalten verd. Mineralsäuren. Sie reduziert Fehling'sche Lösung direkt nicht, erst nach Kochen mit verd. Säuren.

Um zu beweisen, daß bei der Acetonierung keine Strukturänderung der Muttersubstanz stattfindet, wurden 3.51 g des Aceton-Derivates VII in 75 ccm Eisessig bei 100° gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 1.5 Stdn. ist  $[\alpha]_D^{35} = +115^0$  (berechnet auf VII; +130° berechnet auf V) und ändert sich dann nicht mehr. Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum und Umkrystallisieren aus 90 ccm Alkohol wurden 95 % d. Th. an  $\gamma$ -Lacton gewonnen.

Das Natriumsalz der 3-(2'.3'-Isopropyliden-*d*-erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1')-chinoxalin-2-carbonsäure wurde durch Auflösen von 8.6 g des acetonierten  $\gamma$ -Lactons VII in 30 ccm *n*-NaOH + 50 ccm Alkohol und Eindampfen im Vakuum hergestellt. Es krystallisierte schwierig aus 5 Tln. Alkohol in langen Nadeln, die bei 85° im Krystallwasser schmolzen, wieder fest wurden und sich dann bei 135° zersetzten.  $[\alpha]_D^{21} = +39.9^0$  (Wasser;  $c = 4.262$ ). Das Salz hält Lösungsmittel-Reste bei 15–20° sehr zähe fest. Eine 3 Wochen im Exsiccator getrocknete Probe verlor bei 70°/12 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 Mol Wasser. Nur 2 Tage im Exsiccator getrocknete Proben erlitten dabei einen wesentlich höheren Gewichtsverlust.



0.3620 g Sbst.: 0.0185 g H<sub>2</sub>O. — 0.2025 g Sbst.: 0.0419 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1095 g Sbst. (bei 80° getrockn.): 8.2 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na, H<sub>2</sub>O (344.1). Ber. H<sub>2</sub>O 5.24, Na 6.69.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na (326.1). Ber. N 8.59.

Gef. H<sub>2</sub>O 5.11, Na 6.70, N 8.69.

Säure-Spaltung des Natriumsalzes der Aceton-Verbindung VII: 1.0655 g Na-Salz wurden mit 3.1 ccm *n*-HCl (1 Mol) und Wasser auf 50 ccm gelöst.  $[\alpha]_D^{20} = +28.7^{\circ} \rightarrow -8.0^{\circ}$  (ber. auf Na-Salz),  $= +40.11^{\circ} \rightarrow -11.2^{\circ}$  (ber. auf Lacton). Nach 2 Tagen krystallisierten spontan 0.3 g des  $\delta$ -Lactons vom Schmp. 186° nach Sintern von 174° an und  $[\alpha]_D^{20} = +64.5^{\circ}$  (Pyridin; *c* = 2.56),  $= -72.9^{\circ}$  (Wasser; *c* = 0.4048).

4.514 mg Sbst.: 9.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (264.1). Ber. C 54.54, H 4.58.

Gef. „ 54.44, „ 4.64.

Aus der nunmehr rechtsdrehenden Mutterlauge schieden sich Lacton-Gemische ab, deren spez. Drehungen in Pyridin zwischen +92° und +124° lagen.

Nachdem wir das  $\delta$ -Lacton einmal rein erhalten hatten, gelang seine Gewinnung auch direkt aus dem Natriumsalz der 3-[*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1']-chinoxalin-2-carbonsäure, besonders wenn ein Überschuß von 5–10 Äquiv. HCl angewendet wurde. Nach 3–5 Stdn. hatten sich bis zu 65 % d. Th.  $\delta$ -Lacton abgeschieden.

Die Acetylierung des  $\delta$ -Lactons mit siedendem Acetanhydrid führte zu keinem krystallisierten Produkt. Indessen entstand bei der Acetylierung in Pyridin bei 40° zu 80 % d. Th. das Diacetat des  $\delta$ -Lactons, das aus einem Gemisch von 5 Tln. Aceton + 1 Tl. Alkohol auf Zusatz von 6 Tln. Wasser in beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmp. 145.5° krystallisierte.

$[\alpha]_D^{20} = +78.7^{\circ}$  (Chloroform; *c* = 2.21),  $= +65.0^{\circ}$  (Pyridin; *c* = 2.416).

0.1285 g Sbst.: 0.2758 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.3048 g Sbst.: 22.3 ccm N (21°, 750 mm). — 0.2985 g Sbst.: 9.5 ccm *n*/<sub>4</sub>-NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (330.1). Ber. C 58.16, H 4.37, N 8.49, 2 CO.CH<sub>3</sub> 26.07.

Gef. „ 58.54, „ 4.57, „ 8.38, Acetyl 34.2.

Bei Behandlung mit methylalkohol. Ammoniak gibt das  $\delta$ -Lacton das gleiche Amid wie das  $\gamma$ -Lacton.

## 110. B. Arbusow: Über die Isomerisation des $\alpha$ -Pinens zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen), I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Laborat. d. Organ. Chemie, Butlerow-Institut, Kasan.]

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Vor kurzem habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß  $\alpha$ -Pinen beim Leiten seiner Dämpfe über den nicht-reduzierten Chrom-Kupfer-Katalysator von Adkins<sup>2)</sup> oder einen Kobalt-Thorium-Katalysator<sup>3)</sup> bei 340–400° leicht isomerisiert wird. Unter den Produkten der Isomerisation entdeckte ich, neben monocyclischen Terpenen (Dipenten, einem Terpen (?) C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), bedeutende Mengen (bis 25 % des verwendeten  $\alpha$ -Pinens) eines Terpens C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, das zweifellos zu den Verbindungen mit offener Kette gehört und folgende Konstanten besaß:

<sup>1)</sup> B. Arbusow, Journ. Obsts. Chim. (russ.) **3**, 21, 28 [1933].

<sup>2)</sup> H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1091 [1931].

<sup>3)</sup> F. Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 61 [1932].