

Pyridazin in Tetrachlorkohlenstoff.

Pyridazin	CCl ₄	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
0.43870	9.32939	0.08281	1.5591	5.144	324.3	3.91

Dipolmomente. Pyrazol.

a) t = 20.0°.

t	Pyrazol	Dioxan	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
20			0	1.03390	2.278	—	—
20	0.14953	7.86482	0.02436	1.03527	2.472	123.6	2.23
20	0.30128	9.34521	0.04101	1.03671	2.615	122.7	2.22
20	Messung Datow ¹²⁾		0.1096	1.038	3.2	120.4	2.19
20	1.05845	6.48099	0.17661	1.04291	3.967	109.1	2.06
20	1.56247	5.42730	0.27438	1.04686	4.945	95.5	1.90
20	2.63863	5.40041	0.39099	1.05131	6.877	89.0	1.82
20	3.49392	5.07868	0.47467	1.05523	8.379	82.7	1.74

Löslichkeitsgrenze f₂ = 0.55; Molrefraktion von Pyrazol 18.8.

b) t = 60.0°.

t	Pyrazol	Dioxan	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
60			0	0.98945	2.195	—	—
60	0.20100	8.77196	0.02921	0.99158	2.390	415.0	4.60
60	0.28088	8.52408	0.04148	0.99129	2.490	333.1	4.14
60	0.52773	9.46457	0.06824	0.99458	2.745	256.6	3.58
60	0.68673	8.26765	0.09836	0.99583	2.930	204.2	3.15
60	1.24782	6.90171	0.1919	1.00182	3.746	148.6	2.64
60	2.19017	5.53868	0.34183	1.01002	5.862	99.19	2.31

196. Burckhardt Helferich und Johanna Werner: Über Anhydride von Glykol-glykosiden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. November 1942.)

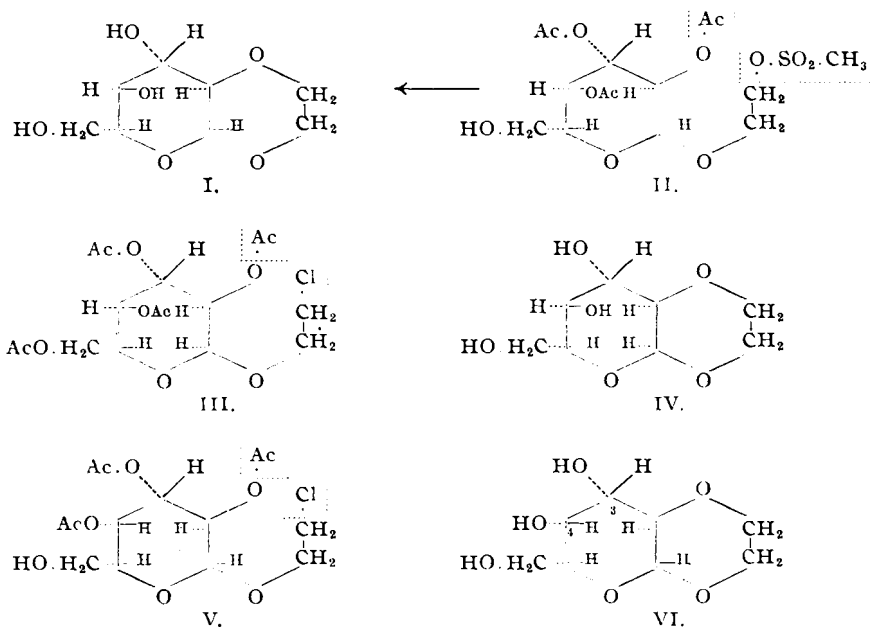
Vor kurzem wurde ein eigentümliches Anhydrid des Glykol-β-d-glucosids beschrieben, dem auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften die Formel I zugeschrieben wurde¹⁾.

Die Verbindung kann nicht nur aus dem freien Glykol-β-d-glucosid-jodhydrin gewonnen werden. Auch das entsprechende Chlorhydrin ist dazu reaktionsfähig genug. Noch einfacher gelingt die Herstellung dieser Substanz aus dem Tetraacetyl-β-d-glucosido-glykolchlorhydrin durch Rückkochen mit wäßrig-alkoholischem Alkali (s. u.). Ebenso kann die Verbindung gewonnen werden aus dem Tetraacetyl-glykol-β-d-glucosid durch Mesylierung der freien OH-Gruppe des Glykols in dieser Verbindung und Abspaltung von Essigsäure und Methansulfonsäure mit alkalischen Mitteln aus der Verbindung II.

Ein ganz analoger Ringschluß gelingt ebenso leicht aus dem Tetraacetyl-α-d-glucosido-glykolchlorhydrin (III). Das so entstehende Glykol-α-d-glucosid-anhydrid (IV) zeigt ebenfalls die starke Verfestigung der gluco-

¹²⁾ S. Fußn. 1.¹⁾ B. Helferich u. J. Werner, B. **75**, 949 [1942].

sidischen Bindung wie das β -Derivat: 15-stdg. Erhitzen mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ auf dem siedenden Wasserbad verändert die Verbindung überhaupt nicht (keine



Drehungsänderung), während beim gleichen Erhitzen mit $n\text{-HCl}$ nur ganz langsam und unter starker Zersetzung (Braunfärbung und Trübung) ein Abfall der Drehung zu beobachten ist. Auch das α -Anhydrid (IV) liefert beim Acetylieren mit Pyridin-Essigsäureanhydrid eine Triacetyl-Verbindung, enthält also 3 freie OH-Gruppen.

Von dem β -Anhydrid (I) unterscheidet sich das α -Anhydrid (IV), wie zu erwarten, durch die höhere Rechtsdrehung.

Beide Anhydride liefern leicht und glatt eine Trityl-Verbindung, von denen die des β -Anhydrids auch in krystalliner Form gewonnen werden konnte. Beide Anhydride haben also das 6-OH unbesetzt.

Beide Anhydride sind gegen Bleitetraacetat in Eisessig recht beständig. Dies entspricht ihrem durch die Formeln gegebenen räumlichen Bau; denn in beiden sind keine benachbarten *cis*-ständigen OH vorhanden.

Auf ganz analoge Weise konnte auch das Tetraacetyl- β -*d*-galaktosidoglykol-chlorhydrin (V) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischem Alkali in ein schön krystallisiertes Glykol- β -*d*-galaktosid-anhydrid (VI) übergeführt werden. In ihm sind nur dann zwei *cis*-ständige OH (an den Kohlenstoffatomen 3 und 4) frei, wenn tatsächlich, wie es die Formel VI wiedergibt, keines dieser beiden OH zum Ringschluß mit dem Glykol verbraucht ist, sondern, wie bisher als wahrscheinlich angenommen wurde, das 2-OH. Diese Annahme wird bestätigt dadurch, daß dieses Glykol- β -*d*-galaktosid (VI) im Gegensatz zu den beiden Glucosid-Derivaten (I und IV) durch Bleitetraacetat in Eisessig glatt oxydiert wird, ebenso leicht wie β -*d*-Galaktoside, im Gegensatz zu *d*-Glucosiden (ohne Anhydridbindung).

Dieser Beweis für die Formulierung des Glykol- β -*d*-galaktosids scheint uns aus Analogiegründen beweisend auch für die bisher nur als wahrscheinlich angenommene Formulierung I und IV der beiden Glucosid-anhydride.

Der Geschmack der drei Glykol-glykosid-anhydride ist verschieden. Das β -Glucosid-anhydrid schmeckt sehr schwach süß mit bitterem Nachgeschmack, das α -Glucosid-anhydrid schmeckt süß, wenn auch nicht sehr stark, während das β -Galaktosid-anhydrid so gut wie geschmacklos ist.

Auf die mögliche Bedeutung dieser Anhydridbildung bei Glykosiden anderer Poly-oxyverbindungen, ebenso bei Oligosacchariden und Polysacchariden wurde schon in der ersten Veröffentlichung¹⁾ hingewiesen.

Frl. I. Bobzien haben wir für eifrige und erfolgreiche Hilfe bei einigen der Versuche zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid (I).

(Neue Darstellung.)

Eine Lösung von 5 g Tetraacetyl- β -*d*-glucosido-äthylenchlorhydrin²⁾ in 50 ccm absol. Alkohol wird mit 50 ccm Natronlauge (4 g NaOH in 50 ccm Wasser) 7 Stdn. rückgekocht, nach dem Erkalten mit *n*-H₂SO₄ gegen Phenolphthalein neutralisiert, im Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand im Exsiccator über CaCl₂ und KOH völlig getrocknet und portionsweise mit im ganzen 180 ccm absol. Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der vereinigten Auszüge krystallisieren 2.8 g des Anhydrids aus, noch etwas verunreinigt durch Salze. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 100 ccm absol. Alkohol (Kohle) erhält man 1.5 g (etwa 60% d. Th.) des Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrids von den früher angegebenen Eigenschaften.

Tetraacetyl-mesylglykol- β -*d*-glucosid (II).

1 g Tetraacetyl-glykol- β -*d*-glucosid³⁾ wird in 1 ccm absol. Pyridin mit 0.3 ccm (etwa 1.5 Mol.) Mesylchlorid unter Eiskühlung versetzt, 1½ Stdn. bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, dann der Überschuß an Chlorid, unbekümmert um die Ausscheidung von Pyridinsalzen, durch Zusatz von etwa 0.5 ccm Wasser zerstört und die Verbindung durch Zusatz von weiteren 8 ccm Wasser gefällt, zunächst als Öl, das aber rasch beim Reiben krystallin erstarrt. Ausb. der sorgfältig mit Wasser gewaschenen Substanz 1 g fast schon reine Verbindung. Durch Umkrystallisieren aus Methanol — 0.9 g aus 4 ccm (Kohle) — erhält man $\frac{2}{3}$ rein vom Schmp. 94—95°.

$[\alpha]_D^{19}$: $-1.13^\circ \times 4.0536/0.1142 \times 2 \times 1.471 = -13.6^\circ$ (in Chloroform).

3.251 mg Sbst.: 5.250 mg CO₂, 1.657 mg H₂O. — 3.471 mg Sbst.: 2.171 mg Benzidinsulfat.

C₁₇H₂₆O₁₃S (470.44). Ber. C 43.40, H 5.57, S 6.82. Gef. C 44.04, H 5.70, S 7.11.

Die Überführung in das Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid (I) gelingt glatt durch 8-stdg. Kochen mit wäßr.-alkohol. Kalilauge (2 g in 25 ccm Alkohol mit 4 g NaOH in 50 ccm Wasser). — Die Lauge wird gegen Phenolphthalein mit *n*-H₂SO₄ neutralisiert und nach dem Eindampfen der ganz schwach

²⁾ B. Helferich u. H. Lutzmann, A. **541**, 8 [1939].

³⁾ E. Fischer u. H. Fischer, B. **43**, 2521 [1910].

alkalischen Lösung im Vak. zur Trockne, der Rückstand mit im ganzen 70 ccm (für die oben angegebene Menge) absol. Alkohol ausgekocht.

Die Lösung wird, unbekümmert um krystalline Ausscheidungen, im Vak. zur Trockne verdampft und der durch Salze noch ziemlich stark verunreinigte Rückstand 15 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert. Aus dem Aceton-Extrakt krystallisieren etwa 50% d. Th. des Anhydrids aus. Es zeigt den Schmp. von 213°, ebenso die früher gefundene Drehung:

$$[\alpha]_D^{20}: +1.57^\circ \times 3.0681/0.0880 \times 1 \times 1.01 = +54^\circ \text{ (statt } +56^\circ \text{) (in Wasser).}$$

Tetraacetyl- α -*d*-glucosido-äthylenchlorhydrin (III).

10 g Tetraacetyl- β -*d*-glucosido-glykolchlorhydrin²⁾ werden in 100 ccm absol. alkoholfreiem Chloroform mit einer Lösung von 2.9 ccm TiCl_4 in 75 ccm des gleichen Chloroforms unter Ausschluß von Feuchtigkeit 6.5 Stdn. gelinde rückgeköcht⁴⁾. Der zunächst entstandene gelbe Niederschlag geht dabei fast völlig in Lösung. Nach dem Abkühlen wird dann die Lösung in etwa 300 ccm Wasser eingerührt, die abgelassene Chloroformschicht noch einige Male mit Wasser gewaschen, kurz mit CaCl_2 getrocknet und die klare Lösung unter vermindertem Druck vollkommen vom Chloroform befreit. Der meist spontan krystallisierende Rückstand, etwa 9.5 g, wird aus 25 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 4.2 g, die durch Aufarbeiten der Mutterlauge (Eindampfen oder Fällen mit Wasser) noch um 2.6 g erhöht werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt das reine α -Glucosid bei 82—83°. Es zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

$$[\alpha]_D^{20}: +3.54^\circ \times 2.9448/0.0630 \times 1 \times 1.474 = +112.7^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

$$3.066 \text{ mg Sbst.: } 5.328 \text{ mg CO}_2, 1.579 \text{ mg H}_2\text{O}. \quad \text{---} \quad 3.774 \text{ mg Sbst.: } 1.294 \text{ mg AgCl.} \\ \text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{Cl (410.8). Ber. C 46.78, H 5.64, Cl 8.63. Gef. C 47.4, H 5.76, Cl 8.49.}$$

Glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid (IV).

4.5 g Tetraacetyl- α -*d*-glucosido-glykolchlorhydrin werden in etwa 60 ccm absol. Alkohol mit dem gleichen Vol. einer wäßr. etwa 8-proz. Natronlauge 7.5 Stdn. rückgeköcht, mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ gegen Phenolphthalein neutralisiert, im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand nach sorgfältigem Trocknen über CaCl_2 und KOH in Portionen mit insgesamt 370 ccm Aceton bei Zimmertemperatur ausgelaugt. (Bei größeren Portionen ist es ratsam, erst mit absol. Alkohol auszulaugen, diese Lösung zur Trockne zu verdampfen und diesen Rückstand dann mit Aceton auszukochen.) Die Acetonlösung hinterläßt beim Eindampfen einen Sirup, der meist spontan krystallisiert. Ausb. 2 g (fast 90% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus etwa 8 Vol.-Tln. absol. Alkohol Schmp. 131—132°. Das Anhydrid ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, Pyridin und Dioxan, ebenso in warmem Eisessig und Amylalkohol, schwer bis unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

$$[\alpha]_D^{20}: +2.81^\circ \times 1.9175/0.0551 \times 1 \times 1.01 = +96.8^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$$3.390 \text{ mg Sbst.: } 5.830 \text{ mg CO}_2, 2.082 \text{ mg H}_2\text{O}. \quad \text{---} \quad 0.1359 \text{ g Sbst. verbr. } 19.70 \text{ ccm } n_{10}^{\text{NaOH}} \text{ bei der Hydroxyl-Bestimmung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid.}$$

$$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 \text{ (206.19) = } \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot (\text{OH})_3. \quad \text{Ber. C 46.60, H 6.83, OH 24.80.} \\ \text{Gef. „ 46.90, „ 6.87, „ 24.61.}$$

⁴⁾ E. Pacsu, B. **61**, 1508 [1928].

Triacetyl-glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid.

Eine Auflösung von 0.5 g Glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid in einem Gemisch von 3 ccm absol. Pyridin mit 3 ccm Essigsäureanhydrid wird nach 15-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur mit 1 ccm Wasser versetzt und dann im Exsiccator über KOH und H₂SO₄ eingedunstet. Beim Verreiben des trocknen Rückstandes mit Wasser bleibt das Triacetat krystallin zurück. Es wird durch Umkrystallisieren aus 0.8 ccm gewöhnl. Alkohol gereinigt: 0.3 g vom Schmp. 116—116.5°. Die Verbindung zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

$[\alpha]_D^{25}$: $+5.13^\circ \times 1.7593/0.0529 \times 1 \times 1.476 = +115.6^\circ$ (in Chloroform).

3.333 mg Sbst.: 6.219 mg CO₂, 1.905 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₉ (332.30). Ber. C 50.60, H 6.07. Gef. C 50.89, H 6.40.

6-Trityl-glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid.

0.5 g Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid werden in 5 ccm absol. Pyridin mit 0.6 g Triphenylchlormethan 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die blaßgelbe Lösung wird mit 5 ccm Wasser versetzt, die Mischung in etwa 100 ccm Wasser eingerührt und die dabei ausgefallene Substanz nach mehrmaligem Wasserwechsel (Dekantieren) und 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur als weiße, amorphe, fast feste Masse abgesaugt. Die im Exsiccator über KOH und KHSO₄ getrocknete Masse, 1.05 g, wurde durch Lösen in Äther, Waschen der Lösung mit Wasser, mit KHSO₄- und NaHCO₃-Lösung, dann wieder mit Wasser und Eindampfen der Lösung zur Trockne gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Ausb. 0.5 g. Krystallisationsversuche führten nicht zum Ziel. Trotzdem lassen Analyse und Eigenschaften keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Verbindung. Mit konz. H₂SO₄ in Eisessig starke Orange-Färbung (Halochromie der Trityl-Derivate) und starke Drehung nach rechts.

$[\alpha]_D^{25}$: $+0.45^\circ \times 1.9121/0.0922 \times 1 \times 1.480 = +6.3^\circ$ (in Chloroform).

3.208 mg Sbst.: 8.555 mg CO₂, 1.815 mg H₂O.

C₂₇H₂₈O₆ (448.50). Ber. C 72.30, H 6.29. Gef. C 72.73, H 6.36.

Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und in vielen anderen organischen Lösungsmitteln.

6-Trityl-glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid.

Ansatz und Kondensation werden ebenso wie bei der β -Verbindung durchgeführt. Zur Isolierung wird die Pyridin-Lösung mit 5 ccm Wasser versetzt, mit 80 ccm Äther aufgenommen, nacheinander mit dem gleichen Volumen KHSO₄- und KHCO₃-Lösung, sowie mit Wasser gewaschen. Nach dem letzten Waschen scheidet sich ein Teil der Verbindung an der Trennungsschicht zwischen Wasser und Äther krystallinisch aus. Sie läßt sich nach mehrmaliger Erneuerung des vorsichtig abgelassenen Wassers absaugen: 0.4 g. Etwa die gleiche Menge wird durch Eindampfen der Ätherlösung zur Trockne erhalten. Zur Reinigung wird aus etwa 7 Vol.-Tln. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 105—109°. In Eisessig mit H₂SO₄ Orange-Färbung.

$[\alpha]_D^{25}$: $+1.42^\circ \times 2.1553/0.0559 \times 1 \times 1.480 = +37.0^\circ$ (in Chloroform).

3.130 mg Sbst. (im Vak. über P₂O₅ bei 78° 24 Stdn. getr., um Krystall-Methanol zu entfernen): 8.214 mg CO₂, 1.780 mg H₂O.

C₂₇H₂₈O₆. Ber. C 72.30, H 6.29. Gef. C 71.62, H 6.36.

Tetraacetyl- β -*d*-galaktosido-äthylenchlorhydrin (V).

Eine Lösung von 48 g Acetobromgalaktose in 135 g reinem Äthylenchlorhydrin wird in einer braunen Flasche unter Kühlung mit Eiswasser portionsweise mit 57 g Silbercarbonat versetzt. Nach dem Abklingen der ersten stürmischen CO_2 -Entwicklung wird, locker verschlossen, 1 Stde. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann noch 4 Stdn. auf der Maschine im geschlossenen Gefäß geschüttelt. Die Lösung wird durch Filtrieren über Kohle von den Silbersalzen befreit und im Vak. bei einer Badtemperatur von 55—60° zur Sirupdicke eingedampft. Die Silbersalze werden mit 60 ccm Aceton ausgewaschen, diese Lösung zum Auflösen der durch Eindampfen gewonnenen Hauptmenge benutzt und durch Zugabe von zunächst wenig Wasser und Reiben die Krystallisation eingeleitet. Durch portionsweisen Zusatz von im ganzen 800 ccm Wasser wird dann ausgefällt und durch nochmaliges Füllen aus Aceton mit Wasser gereinigt. Ausb. 37 g (77% d. Th.). Schmp. 115.5—116.5°. Löslichkeit der Acetylzucker.

$[\alpha]_D^{19}$: $-0.28^\circ \times 2.4004/0.0803 \times 1 \times 1.478 = -5.7^\circ$ (in Chloroform).

3.483 mg Sbst.: 5.979 mg CO_2 , 1.747 mg H_2O . — 3.120 mg Sbst.: 1.048 mg AgCl. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{Cl}$ (410.8). Ber. C 46.78, H 5.64, Cl 8.63. Gef. C 46.85, H 5.61, Cl 8.31.

Glykol- β -*d*-galaktosid-anhydrid (VI).

10 g Tetraacetyl- β -*d*-galaktosido-äthylenchlorhydrin werden in 130 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 10 g NaOH in 130 ccm Wasser 7 Stdn. auf dem Wasserbad rückgeköcht. Die erkaltete Lösung wird mit verd. Schwefelsäure gegen Phenolphthalein auf schwach Rosa neutralisiert, nach dem Absaugen vom ausgefallenen Na_2SO_4 unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand, nach vollständigem Trocknen im Exsiccator über KOH, 2-mal mit zusammen etwa 200 ccm absol. Alkohol bei Zimmertemperatur ausgezogen. Beim Einengen im Vak. auf etwa 10—15 ccm fällt ein weißer krystalliner Niederschlag in einer Ausbeute von 5 g aus.

Zur Reinigung dieses, noch stark durch Salze (Chlorid, Acetat) verunreinigten Rohproduktes wurde 1 g mit 100 ccm Aceton am Rückflußkühler kurz ausgeköcht, vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung (aus der sich schon beim Erkalten ein Teil ausschied) im Vak. vollständig eingedampft. Der Rückstand, 0.3 g, wurde in 7 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung mit Kohle durch mehrfaches Absaugen geklärt und, nach dem Einfrieren in Kältemischung, im Exsiccator über KOH und CaCl_2 eingedunstet. Es hinterbleibt das Anhydrid in weißer, lockerer, krystalliner Form vom Schmp. 186.5—187°. Die Verbindung ist ohne Geschmack, enthält ein Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator über CaCl_2 bei Zimmertemperatur nur sehr langsam entweicht, bei 0.1 mm und 100° über P_2O_5 aber in 5 Stdn. abgegeben wird.

0.0659 g Sbst.: 0.0055 g Trockenverlust.

Ber. $1\text{H}_2\text{O}$ 8.74. Gef. H_2O 8.46.

Für Analyse und Drehung wurde die wasserfreie Substanz verwandt.

$[\alpha]_D^{19}$: $+1.31^\circ \times 0.8269/0.0257 \times 0.5 \times 1.01 = +83.5^\circ$ (in Wasser).

3.299 mg Sbst.: 5.631 mg CO_2 , 2.089 mg H_2O .

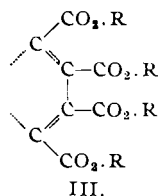
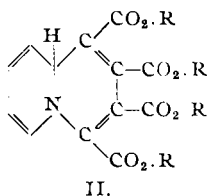
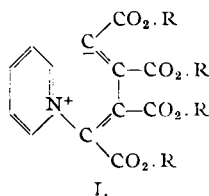
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6$ (206.19). Ber. C 46.60, H 6.83. Gef. C 46.58, H 7.09.

Zum Nachweis der Oxydierbarkeit durch Bleitetraacetat wurden 0.0500 g (1 Mol.) des Galaktosid-anhydrids (VI) in 2.5 ccm Eisessig gelöst und mit 0.089 g Bleitetraacetat ($\frac{4}{5}$ Mol.) in 3 ccm Eisessig versetzt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 24 Stdn. gab ein Tropfen der Mischung auf feuchtem Kaliumjodid-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr. Ebenso verhielt sich nach 24 Stdn. eine analog hergestellte Lösung von Phenol- β -*d*-galaktosid, während in gleichen Proben mit Methyl- α -*d*-glucosid, mit Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid (I) und mit Glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid (IV) auch nach sehr viel längerer Zeit das Bleitetraacetat nicht verbraucht war.

197. Otto Diels: Zur Kenntnis des Mechanismus der Dien-Synthese, I. Mitteil.: Über den Reaktionsverlauf zwischen Malonestern sowie Cyanessigester und Acetylen-dicarbonssäureester bei Gegenwart von Pyridinacetat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 9. November 1942.)

Es ist früher¹⁾ gezeigt worden, daß tertiäre heterocyclische Basen — Pyridin, α -Picolin, Chinolin, Chinaldin, Isochinolin, Stilbazol u. a. — mit 2 Molekülen Acetylen-dicarbonssäuredimethylester zu charakteristischen Addukten zusammentreten. Die Reaktion verläuft in allen Fällen so, daß zunächst „labile“ Addukte entstehen, die sich dann mehr oder minder leicht in „stabile“ überführen lassen. An einem großen Versuchs-Material konnte der Charakter dieser „labilen“ und „stabilen“ Addukte gedeutet und z. B. für die aus Pyridin gewonnenen Addukte die Strukturformel I („labil“) und II („stabil“) wahrscheinlich gemacht werden:



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs war die Hypothese gemacht worden²⁾, daß unter der Wirkung der genannten Basen 2 Moleküle Acetylenester zunächst zu einer aus 4 C-Atomen bestehenden Kette³⁾ mit zwei Doppelbindungen und zwei freien Valenzen zusammengeschlossen werden (III), und daß sich diese dann in ionogener Bindung an das N-Atom der Base anschließt.

¹⁾ A. 498, 16 [1932]; Chem.-Ztg. 56, 781 [1932]; A. 505, 103 [1933]; 510, 87 [1934]; 513, 129 [1934]; 516, 45 [1935]; 519, 140 [1935]; 525, 73 [1936]; 530, 68 [1937]; 530, 87 [1937]; 543, 79 [1939].

²⁾ A. 498, 25 [1932].

³⁾ Es wird bewußt darauf verzichtet, die Entstehung einer solchen Kette aus 2 Molekülen Acetylenester durch Elektronenausgleich des näheren darzulegen, was an sich keine Schwierigkeit bieten würde.