

amino- β,β -dimethoxy-propionsäuremethylester (IV; R' = CH_3) in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 67–69° aus. Die in mehreren Kristallisationen erhaltene Ausbeute betrug insgesamt 17.9 g (67.2% d.Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ (267.3) Ber. C 58.48 H 6.37 N 5.24 Gef. C 58.25 H 6.45 N 5.25

Darstellung des 2-Phenyl-4-benzoyloxymethylen-oxazolons-(5) (II; R = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}^2$): 9.45 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 2-Phenyl-4-oxymethylen-oxazolon-(5) (II; R = H)⁵ wurden in einer Lösung von 12.6 g Natriumhydrogencarbonat in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 7.0 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Benzoylchlorid unter Zusatz von Eisstückchen kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Es bildete sich ein dicker Niederschlag des Enolbenzoats des Phenylpenaldinsäure-azlactons, der abgesaugt und bis auf einen geringen Rest in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde mit wenig Wasser neutral gewaschen, filtriert und zur Kristallisation eingengeht. Man erhielt das Enolbenzoat des Phenylpenaldinsäure-azlactons (II; R = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$) in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 157–159° (Zers.) in einer Gesamtausbeute von etwa 30% d.Theorie.

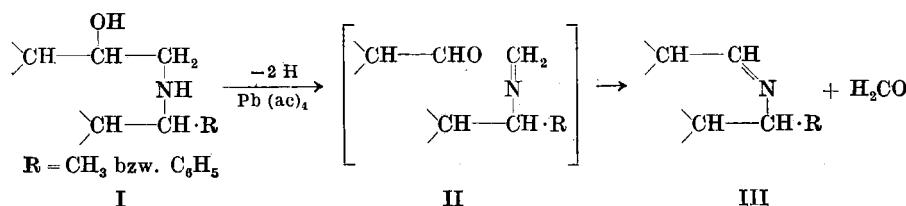
$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (293.2) Ber. C 69.65 H 3.75 N 4.78 Gef. C 69.55 H 3.82 N 4.79

45. Dieter Klein: Modellversuche zur Spaltung der Samandiole mit Blei(IV)-acetat

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]
(Eingegangen am 11. Dezember 1951)

Bei der Spaltung von Phenyl- und Methylsamdiol mit Blei(IV)-acetat entsteht 1 Mol. Formaldehyd. Im Modellversuch zu dieser Reaktion wurde die Oxydation von *p*-Tolyl-*l*-arabinamin, *p*-Tolyl-*d*-mannamin sowie *p*-Anisyl-*d*-mannamin mit Blei(IV)-acetat untersucht. Die Verbindungen liefern wie erwartet jeweils rund 2 Moll. Formaldehyd.

Phenyl- und Methylsamdiol (Teilformel I), die bei der Umsetzung des Samandarins mit Phenyl- bzw. Methylmagnesiumhalogeniden erhalten werden¹), erleiden mit Blei(IV)-acetat in Eisessig Glykolspaltung unter Bildung von einem Mol. Formaldehyd. Der Formaldehyd ist, wie gezeigt werden konnte²), kein primäres Produkt der Glykolspaltung; er entsteht vielmehr sekundär aus einem Spaltprodukt der Teilformel II.



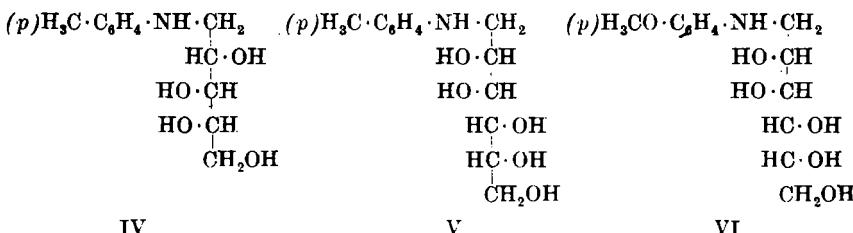
Daß α -Amino-alkohole grundsätzlich in analoger Weise mit Blei(IV)-acetat gespalten werden wie die α -Glykole, ist aus der Literatur bekannt³). Anschein-

¹⁾ C. Schöpf u. W. Braun, A. 514, 78 [1934].

²⁾ C. Schöpf, H. K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, B. 88, 379 [1950].

³⁾ R. Criegee, Angew. Chem. 53, 325 [1940]; G. E. McCasland u. D. A. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 73, 5164 [1951].

nend ist aber bisher noch nicht der Versuch gemacht worden, solche am Stickstoff substituierte Aminoalkohole zu spalten, die primär Schiffsche Basen des Formaldehyds liefern müssen, und den sekundär durch Hydrolyse entstandenen Formaldehyd nachzuweisen. Da sich aber auf diese Reaktion ein wesentlicher Teil der Beweisführung für die Formulierung des Oxazolidinrings im Samandarin⁴⁾ gründet, sind wir gern der Anregung von Hrn. Prof. F. Weygand, Heidelberg⁵⁾ gefolgt, analog gebaute Modellsubstanzen unter den gleichen Bedingungen der Glykolspaltung zu unterwerfen. An Verbindungen, die die für die Samandiole kennzeichnende Atomgruppierung $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ aufweisen, oxyderten wir *p*-Tolyl-*l*-arabinamin (IV), *p*-Tolyl-*d*-mannamin (V) und *p*-Anisyl-*d*-mannamin (VI)⁶⁾:

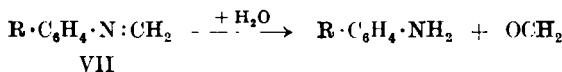


IV

V

VI

Die Aminoalkohole IV, V und VI mußten bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat in Eisessig 2 Mol. Formaldehyd liefern, nämlich 1 Mol. aus der endständigen primären Oxygruppe, das zweite Mol. aus der Hydrolyse der *N*-Methylenverbindung des aromatischen Amins (VII), die bei der Spaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 primär entstehen muß:



Daß daneben ein völiger Abbau der Kohlenstoffkette des Polyalkohols zu Ameisensäure bzw. Kohlendioxyd⁷⁾ zu erwarten war, interessierte im Rahmen unserer Untersuchungen weniger.

Um vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden die Versuche zur Glykolspaltung der Aminoalkohole IV, V und VI unter genau denselben Bedingungen durchgeführt, die bei den entsprechenden Reaktionen der Samandiole eingehalten worden waren; d. h. als Lösungsmittel wurde reinster, durch Kochen mit Chromsäure stabilisierter Eisessig verwandt und die bei 60–70° oxydierte Lösung bei 70–80 Torr in eine eisgekühlte Vorlage abdestilliert. Im Destillat wurde der abgespaltene Formaldehyd colorimetrisch bestimmt.

Die Menge des auf diese Weise gefaßten Formaldehyds zeigt, daß, wie zu erwarten war, alle drei Verbindungen bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat 2 Mol. Formaldehyd abspalten (vergl. die Tafel). Das Ergebnis der Versuche bestätigt damit mittelbar die frühere Annahme über die Herkunft des Formaldehyds bei der Glykolspaltung der Samandiole.

⁴⁾ B. 83, 381 [1950]. ⁵⁾ Vergl. die Diskussionsbemerkung Angew. Chem. 62, 343 [1950].

⁶⁾ Hrn. Prof. F. Weygand, Heidelberg, der freundlicherweise die Substanzen zur Verfügung gestellt hat, möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken.

⁷⁾ R. Criegee, Angew. Chem. 53, 326 [1940].

Tafel. Abspaltung von Formaldehyd aus Modellsubstanzen der Samandiole

Verbindung	verbr. Menge Pb(ac) ₄ (Moll.)	gef. Formaldehyd % d. Th.	Moll.
p-Tolyl-l-arabinamin (IV)	11	90.5	1.81
p-Tolyl-d-mannamin (V)	12	86.7	1.73
p-Anisyl-d-mannamin (VI)	14	92.0	1.84

Auffallend ist der hohe Verbrauch an Blei(IV)-acetat, der zudem keinen scharfen Endpunkt hatte. Die während der Reaktion auftretenden intensiven Färbungen zeigten bereits, daß der aromatische Substituent des Moleküls angegriffen wurde, und Vergleichsversuche mit den entsprechenden freien Basen ergaben, daß p-Toluidin unter den Bedingungen der Spaltungsreaktionen in 8 Stdn. knapp 3 Moll., p-Anisidin fast 4,5 Moll. Blei(IV)-acetat reduziert. Nimmt man weiter an, daß die bei den Spaltungsreaktionen frei werdende Ameisensäure zu Kohlendioxyd weiter oxydiert wird²⁾, so errechnet sich für p-Tolyl-l-arabinamin bzw. p-Tolyl-d-mannamin ein Totalverbrauch von 10 bzw. 12 Moll., für p-Anisyl-d-mannamin ein Verbrauch von etwa 13,5 Moll. Blei(IV)-acetat, was mit dem gefundenen Verbrauch gut übereinstimmt.

Beschreibung der Versuche

Spaltung des p-Tolyl-l-arabinamins mit Blei(IV)-acetat: 95.2 mg (0.395 mMol) p-Tolyl-l-arabinamin (IV) wurden in 6 ccm analysenreinem, durch Kochen mit Chromsäure stabilisiertem Eisessig gelöst, mit 8 ccm dest. Wasser versetzt und zu der Lösung, die im Wasserbad auf einer Temperatur von 60–70° gehalten wurde, innerhalb von 5 Stdn. in kleinen Anteilen 71.8 ccm einer 0.0620 m Lösung von Blei(IV)-acetat gegeben. Bei der ersten Zugabe nahm die Lösung eine tiefrote Farbe an, die sich im weiteren Verlauf der Oxydation zu einem satten Orange aufhellte. Der Verbrauch an Blei(IV)-acetat wurde durch Tüpfeln auf Kaliumjodidstärkepapier kontrolliert. Nach 2 Stdn. waren 7 Moll. reduziert; die Oxydation verlangsamte sich dann merklich. Nach 5 Stdn. waren 10.5 Moll. verbraucht, und nach Zugabe einer Gesamtmenge von 11.3 Moll. war auch nach 7 Stdn. noch überschüss. Blei(IV)-acetat nachweisbar.

Zur Formaldehyd-Bestimmung³⁾ wurde die ausoxydierte Lösung bei 60–70° Badtemperatur und 70–80 Torr in eine mit Eis + Kochsalz gut gekühlte Vorlage abdestilliert und das farblose Destillat mit dest. Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. 15 ccm hiervon wurden abpipettiert, mit 3 ccm 0,2-proz. Fuchsin schwefliger Säure und 3 ccm 2n HCl versetzt und mit dest. Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Der theoret. Gehalt dieser Lösung an Formaldehyd (2 Moll.) errechnete sich zu 1.422 mg/25 ccm. Nach 2 Stdn. wurde in der 50 mm-Cuvette des Pulfrich-Photometers unter Verwendung des Filters mit Schwerpunkt der Durchlässigkeit bei 666 m μ die Extinktion bestimmt: E = 0.256.

Als Vergleichslösung wurden 1.1 ccm einer Formaldehyd-Lösung, die 1.079 mg/ccm enthielt, mit 4,25 ccm analysenreinem Eisessig, 3 ccm Fuchsin schwefliger Säure und 3 ccm 2n HCl versetzt und mit dest. Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt damit 1.187 mg Formaldehyd in 25 ccm; ihre Extinktion wurde nach 2 Stdn. unter den gleichen Bedingungen wie bei der Versuchslösung bestimmt: E_{Vgl} = 0.236.

Hieraus errechnete sich die gesuchte Konzentration des Formaldehyds zu c = 1.187. 0,256/0,236 = 1.287 mg/25 ccm. Es wurden demnach 90.5% d.Th. entspr. 1.81 Moll. Formaldehyd gefunden.

Spaltung des p-Tolyl-d-mannamins mit Blei(IV)-acetat: 18.4 mg (0.0678 mMol) p-Tolyl-d-mannamin (V) wurden analog der oben beschriebenen Arbeitsweise in 6 ccm Eisessig gelöst und die Lösung bei 70° zunächst mit 2 ccm dest. Wasser und dann innerhalb 7 Stdn. mit 13,5 ccm einer 0.0620 m Lösung von Blei(IV)-acetat in Eisessig,

²⁾ L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen“, Stuttgart 1923, S. 128; R. Criegee, A. 495, 219 [1932]; vergl. a. Fußn. ³⁾.

entspr. 12.3 Moll., versetzt. Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. waren 11.3 Moll. reduziert; ein weiteres Mol. wurde in den folgenden $2\frac{1}{2}$ Stdn. nicht mehr ganz verbraucht. Während der Oxydation zeigte die Lösung den gleichen Farbwechsel, der bei der Oxydation des *p*-Tolyl-d-arabinamins beobachtet worden war.

Der Formaldehyd wurde wie oben beschrieben colorimetrisch bestimmt; es wurden 86.7% d.Th. entspr. 1.73 Moll. Formaldehyd gefunden.

Spaltung des *p*-Anisyl-d-mannamins mit Blei(IV)-acetat: 13.4 mg (0.0467 mMol) *p*-Anisyl-d-mannamin (VI) wurden in 4 ccm Eisessig gelöst und wie bei den vorangehenden Versuchen bei $60-70^\circ$ in kleinen Anteilen mit einer 0.0620 m Lösung von Blei(IV)-acetat versetzt. Die Lösung färbte sich bei Zugabe der ersten Tropfen der Blei(IV)-acetat-Lösung tief blau und wechselte die Farbe innerhalb einer Minute über Grün nach Gelb. Bei der nächsten Zugabe trat die blaue Farbe noch einmal flüchtig auf, um rasch einem tiefen Rot zu weichen, das im weiteren Verlauf der Oxydation merklich heller wurde.

Nach 4 Stdn. waren 8.1 Moll. Blei(IV)-acetat verbraucht, nach 6 Stdn. 13.3 Moll.; nach Zugabe von insgesamt 14.5 Moll. war nach zwei weiteren Stdn. überschüssiges Blei(IV)-acetat noch gerade nachweisbar.

Die colorimetrische Bestimmung des abgespaltenen Formaldehyds im Destillat ergab 92.0% d.Th. entspr. 1.84 Moll. Formaldehyd.

Zur Prüfung der verwandten Reagenzien wurde ein Blindversuch unter denselben Bedingungen durchgeführt, die bei der Glykolspaltung des *p*-Anisyl-d-mannamins eingehalten worden waren. Von dem mit dest. Wasser auf 100 ccm aufgefüllten Destillat wurden 15 ccm entnommen, mit je 3 ccm 0.2-proz. Fuchsin schwefeliger Säure und 2*n* HCl versetzt und mit dest. Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Eine geringfügige, nach 2 Stdn. gerade erkennbare bläuliche Tönung der Lösung gab im Pulfrich-Colorimeter keine messbare Absorption.

Oxydation von *p*-Toluidin und *p*-Anisidin mit Blei(IV)-acetat: 34.3 mg (0.320 mMol) *p*-Toluidin bzw. 25.7 mg (0.209 mMol) *p*-Anisidin wurden in je 6 ccm stabilisiertem Eisessig gelöst, die Lösung auf 70° erwärmt und im Verlauf von 8 Stdn. in Anteilen mit einer 0.058 m Lösung von Blei(IV)-acetat so versetzt, daß das Oxydationsmittel stets im Überschuß vorhanden war.

In den abgekühlten Lösungen wurde jodometrisch das restliche Blei(IV)-acetat und damit der Gesamtverbrauch ermittelt. Es ergab sich, daß *p*-Toluidin innerhalb 8 Stdn. 2.9 Moll., *p*-Anisidin in der gleichen Zeit 4.4 Moll. Blei(IV)-acetat verbraucht hatte.

Die Lösungen zeigten während der Oxydation dieselben Farberscheinungen, die bei den Reaktionen der substituierten Amine mit Blei(IV)-acetat beobachtet worden waren.

46. Friedrich Weygand und Hans Wolz: 2-Desoxy-d-xylose aus d-Glucose über 3-Desoxy-d-galaktose

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 15. Dezember 1951)

1.2; 5.6-Diisopropyliden-3-tosyl-d-glucose lässt sich über 1.2; 5.6-Diisopropyliden-3-desoxy-glucoseen-(3), 1.2; 5.6-Diisopropyliden-3-desoxy-d-galaktose, 3-Desoxy-d-galaktose und 3-Desoxy-d-galaktose-oxim in 2-Desoxy-d-xylose überführen. Der Abbau des Oxims wurde mit 4-Fluor-1,3-dinitro-benzol vorgenommen.

Nach K. Freudenberg und F. Brauns¹⁾ wird die 1.2; 5.6-Diisopropyliden-3-tosyl-d-glucose²⁾ (I) beim längeren Erhitzen in wasserfreiem Hydrazin in 20-proz. Ausbeute unter Abspaltung von *p*-Toluolsulfinsäure in ein „Di-

¹⁾ B. 55, 3233 [1922].

²⁾ K. Freudenberg u. O. Ivers, B. 55, 933 [1922].