

Trotz einer geringen Abweichung in der Refraktion kann an der Identität mit dem Ozonid II nicht gezweifelt werden.

Ozonisierung von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (V)⁵: 1.5 g des Kohlenwasserstoffs V⁶, der durch Destillation an einer Drehbandkolonne sorgfältig gereinigt war (Sdp.₇₆₀ 135.7–136.5°), wurden in 12 ccm Kohlenstofftetrachlorid bei –20° ozonisiert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde 2 Stdn. i. Hochvak. auf 80° erwärmt. Dabei entwich außer Spuren von Diketoctan keinerlei Substanz (ein etwa gebildetes monomeres Ozonid müßte unter diesen Bedingungen leicht flüchtig sein); es hinterblieben 2.04 g (ber. für ein polymeres Ozonid 2.02 g) einer hochviscosen Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen 120 mg Kristalle abschieden.

Dimeres Peroxyd des 2.7-Diketo-octans (VI): Die bei der Ozonisierung erhaltenen Kristalle ergaben nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Blättchen vom Schmp. 88–89°.

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.73 H 8.92 O 30.35 Gef. C 61.29 H 8.66 O 30.2
Mol.-Gew. (kryoskop. i. Dioxan) 305

Die Substanz verpufft, wenn sie im Capillarröhrchen erhitzt wird, und scheidet bei Erwärmen mit Natriumjodid in Eisessig Jod aus.

Oxim: Aus dem Peroxyd beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin; Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 150–152°.

$C_{16}H_{30}O_6N_2$ (346.4) Ber. C 55.48 H 8.73 Gef. C 55.98 H 8.43

2. Karl Freudenberg und Heinz Dietrich: Über das Syringaresinol, ein Dehydrierungsprodukt des Sinapinalkohols

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 13. Juni 1952)

Sinapinalkohol (II) wird durch eine Dehydrogenase der Mandeln in das Syringaresinol verwandelt, dessen Konstitution ermittelt wurde (V). Pinoresinol (IV) gibt mit Pilzredoxase ein Dehydrierungspolymerisat.

Vor kurzem wurde berichtet¹), daß das Glucosid Syringin (III) bei der Behandlung mit rohem Emulsin statt des Sinapinalkohols (II) ein dimeres Dehydrierungsprodukt liefert, das gut kristallisiert. Unter denselben Umständen wird auch der freie Sinapinalkohol in das Dimere verwandelt. Die Reaktion wird begünstigt durch Belüftung und Zusatz von Blausäure. Mit gereinigtem Emulsin unterbleibt die Reaktion, besonders wenn Sauerstoff streng ausgeschlossen wird; unter diesen Bedingungen entsteht aus Syringin Sinapinalkohol und Glucose.

Die neue Verbindung entsteht aus 2 Molekülen Sinapinalkohol durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen. Sie enthält 2 phenolische Oxygruppen, die mit Dimethylsulfat methyliert werden können. An Stelle der primären Oxy-

⁵) Mitbearb. v. G. Wenner; vergl. G. Wenner, Dissertat. Karlsruhe, 1950.

⁶) K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 420, 96 [1920]; N. Zelinsky u. A. Gorsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2634 [1908].

¹) K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, Chem. Ber. 84, 472 [1951].

gruppen liegen Ätherbindungen vor. Doppelbindungen sind nicht vorhanden. Die Ähnlichkeit mit dem Pinoresinol (IV) ist unverkennbar.

Die Zusammensetzung des Pinoresinols entspricht 2 Molekülen Coniferylalkohol (I), die unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen zusammengetreten sind. Auch hier liegen 2 Phenolgruppen und 2 aliphatische Ätherbindungen vor. Es ist im Gegensatz zu unserem Produkt optisch aktiv. Das Pinoresinol läßt sich zu einem Dimethyläther methylieren, dessen Antipode das von J. H. Maiden und H. G. Smith²⁾ aus Eucalyptus-kino isolierte Eudesmin ist. Aus den Bromierungsprodukten des Pinoresinol-dimethyläthers und des *d,l*-Eudesmins haben H. Erdtman und J. Gripenberg³⁾ durch starke Salpetersäure das Mittelstück in Gestalt des aktiven und racemischen Bis-oxymethyl-bernsteinsäuredilactons (VI) herausgearbeitet. Das racemische Dilacton ist auch durch Synthese zugänglich⁴⁾. Wir konnten das aktive Dilacton auch unmittelbar aus Pinoresinol durch Behandlung mit Salpetersäure gewinnen.

Der Abbau des dimeren Dehydrierungsproduktes aus Sinapinalkohol verlief analog. Der Dimethyläther wurde bromiert und das entstandene Dibromid mit starker Salpetersäure oxydiert. Neben 4-Brom-5.6-dinitro-pyrogallol-trimethyläther (VII) wurde das racemische Dilacton erhalten. Damit ist die Konstitution des Produktes aufgeklärt. Wir nennen es Syringaresinol (V).

Pinoresinol und Syringaresinol stimmen auch in folgendem überein. R. D. Haworth und D. Woodcock⁵⁾ konnten den Pinoresinol-dimethyläther durch katalytische Hydrierung erst an einer Ätherbindung, dann an beiden aufspalten. Im letzteren Falle entsteht ein Diol. Aus dem Syringaresinol-dimethyläther wurde durch energische katalytische Hydrierung gleichfalls das entsprechende Diol (VIII) erhalten. Diese Reaktion ist nicht überraschend, da es sich um aliphatische Benzyläthergruppen handelt, die bekanntlich durch Hydrierung gespalten werden können.

Wenn Pinoresinol bei pH 7 in verdünntester Lösung der Pilzredoxase ausgesetzt wird, so entsteht ein amorphes Dehydrierungs-polymerisat (DHP). Es stimmt in der Löslichkeit mit den Dehydrierungs-polymerisaten aus Coniferylalkohol überein bis auf den Unterschied, daß es sich in Chloroform in der Kälte löst. Seine Zusammensetzung kann mit der des Pinoresinols am besten verglichen werden, wenn beide Substanzen auf die C₉-Einheit umgerechnet werden.

Pinoresinol C₉H₇O₁(OH)₁(OCH₃)₁

Dehydrierungs-polymerisat aus Pinoresinol . . C₉H_{6.8}O_{0.9}(OH)_{1.2}(OCH₃)_{0.9}

Hier ist demnach ein kleiner Verlust von Methoxyl aufgetreten, der dem Defizit an Methoxyl gleichkommt, das im Coniferenlignin stets beobachtet wird. Auf der anderen Seite ist ein kleiner Zuwachs an Hydroxyl und ein kleiner Verlust an kohlenstoffgebundenem Wasserstoff wahrzunehmen. Es ist

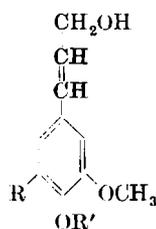
²⁾ Pharmaz. J. [4] 1, 261 [1895]; weitere Literatur: K. Freudenberg, Chem. d. nat. Gerbstoffe, Berlin 1920, S. 125.

³⁾ Acta chem. scand. 1, 71 [1947].

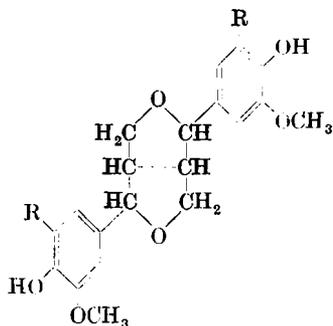
⁴⁾ A. Michael u. J. Roß, J. Amer. chem. Soc. 55, 3693 [1933].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 1054.

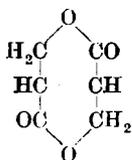
anzunehmen, daß die Ursache der Entmethylierung die Bildung einer ortho-chinoiden Zwischenverbindung ist. Pinoresinol findet sich hauptsächlich in gebundener Form in abgelagertem Fichten- oder Kiefernharz. In frischem



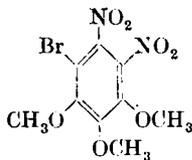
I: R = R' = H II: R = OCH₃, R' = H
 III: R = OCH₃, R' = C₆H₁₁O₅



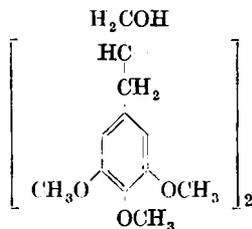
IV: R = H V: R = OCH₃



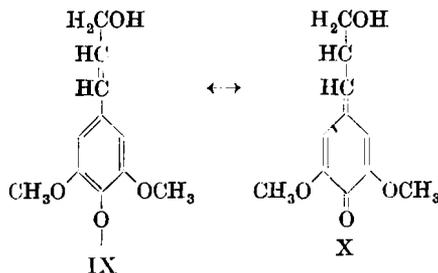
VI



VII



VIII



IX

X

Harz ist es nicht vorhanden. M. Bamberger, der Entdecker des Pinoresinols, glaubte, daß das Pinoresinol an Abietinsäure gebunden sei⁶⁾. Verfolgt man diesen Gedanken weiter, so kann man annehmen, daß das Pinoresinol durch Dehydrierung einer Verbindung des Coniferylalkohols mit einer optisch aktiven Komponente entstanden sei. Das würde die optische Aktivität des Pinoresinols verständlich machen. Wenn Pinoresinol unmittelbar aus Coniferylalkohol entstände, sollte es optisch inaktiv sein, wie dies beim Syringaresinol der Fall ist. Auch Dehydro-diisoeugenol aus Isoeugenol und Dehydro-diconiferylalkohol aus Coniferylalkohol sind optisch inaktiv, obwohl sie durch Fermentwirkung entstehen.

⁶⁾ M. Bamberger, *Mh. Chem.* **12**, 441 [1891], 18, 481 [1897].

Syringaresinol liefert bei pH 5.6 mit Pilzredoxase eine rote Lösung, aber kein DHP.

Die Redoxase des Emulsins, die den Sinapinalkohol in Syringaresinol verwandelt, spricht nicht auf Dioxyphenylalanin (Dopa) an. Trotzdem ist wahrscheinlich, daß zunächst das Wasserstoffatom der Phenolgruppe des Sinapinalkohols entfernt wird. Das entstandene Radikal IX dürfte mesomer sein mit einem Chinonmethid-Radikal X, aus dem die Entstehung des Syringaresinols unmittelbar verständlich ist.

Versuche, aus Fichtenholz sowie aus den mit Salzsäure hergestellten Ligninen der Fichte und Buche das Dilacton zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen.

Als Coniferylalkohol im Quarzgefäß in wäßriger Lösung unter Durchleiten von Sauerstoff 17 Tage der Sommersonne ausgesetzt wurde, fielen etwa 40% eines hellen Produktes mit den Eigenschaften eines DHP aus. Die Mutterlauge enthielt geringe Mengen einer kristallinen Substanz, die untersucht wird. In der Dunkelheit bildete sich nur eine geringe Trübung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Beihilfe.

Beschreibung der Versuche

Pinoresinol: Zur Gewinnung des Pinoresinols^{7,8)} dienen die harten Krusten von altem Fichtenharz. Aus 100 g wurden 3–4.5 g reines Pinoresinolacetat erhalten. Dieses wurde mit der Lösung von 0.6 g Natrium in 100–200 ccm Methanol 4 Stdn. geschüttelt. Die entstandene klare Lösung wurde in der Kälte in überschüss. Salzsäure eingegossen und das Pinoresinol aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Aus 4 g Acetat wurden 3 g Pinoresinol vom Schmp. 121° erhalten.

Dehydrierungs-polymerisat aus Pinoresinol: 1 g Pinoresinol wird in 5 l Wasser von 100° gelöst, dazu werden 500 ccm Phosphatpuffer-Lösung (pH 7; bereitet aus 195 ccm einer Lösung von 9.078 g KH_2PO_4 in l und 305 ccm einer Lösung von 11.876 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ in l) gegeben und über Nacht auf 20° abgekühlt. Von ausgefallenem Pinoresinol (200 mg) wird abdekantiert, 50 ccm unverdünnter Champignonpreßsaft hinzugegeben und mit Sauerstoff belüftet; die Lösung trübt sich alsbald. Nach 4 Stdn. werden nochmals 50 ccm Champignonpreßsaft zugesetzt; nach insgesamt 10 Stdn. wird unterbrochen, wenig Eisessig zugegeben, das DHP abzentrifugiert, mit Aceton gelöst und vom Unlöslichen abzentrifugiert. Die Aceton-Lösung wird i. Vak. eingengt und in die 10fache Menge Wasser eingegossen. Zur Entfernung von Eiweißresten wird erneut in wenig Aceton gelöst und nach der Klärung in Wasser eingegossen.

Gef. C 66.60 H 6.06 N 0.21 OCH_3 15.73

Der Stickstoffgehalt entspricht 1.5% Eiweiß, das für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Präparates vernachlässigt werden kann; für den Methoxylgehalt muß es jedoch berücksichtigt werden, der sich auf 15.97% erhöht. Das Produkt ist rahmfarben; es löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Dioxan und wenig in Essigester. In Benzol, Äther, Alkohol und Natriumhydrogencarbonat-Lösung ist es nahezu unlöslich. Verd. Natronlauge löst mit intensiv gelber Farbe. Ab 105° erweicht das Präparat und schmilzt bei 130–135°. Unter Wasser erweicht es bereits bei 70–80°. Auf die Coniferyleinheit bezogen, enthält das Pinoresinol eine Oxygruppe. Das Dehydrierungs-polymerisat enthält 0.2 Oxygruppen mehr. Dieser Betrag stimmt größenordnungsmäßig mit der Entmethylierung überein und dürfte mit ihr zusammenhängen. Die Farbreaktionen des Lignins (mit Anilin-hydrochlorid oder Phloroglucin-Salzsäure) finden sich am DHP nicht vor.

⁷⁾ H. Erdtman, Svensk kem. Tidskr. 46, 229 [1934].

⁸⁾ H. Erdtman, Liebigs Ann. Chem. 516, 162 [1935].

Das Ultrarot-Spektrum ist dagegen ligninähnlich⁹⁾. Im Ultraviolett-Spektrum bestehen erhebliche Differenzen¹⁰⁾.

Pinoresinol-dimethyläther⁸⁾ und Dilacton VI: Ähnlich wie beim Quercetin, Phloroglucin und Catechin¹¹⁾ wird zweckmäßig das Acetat unmittelbar zur Methylierung gebracht. 4 g Pinoresinolacetat werden in 260 ccm siedendem Methanol unter starkem Rühren mit kleinen Anteilen Dimethylsulfat und wäßr. Kaliumhydroxyd-Lösung methyliert. Im ganzen werden 26 ccm Dimethylsulfat und 41 ccm 40-proz. Lauge verwendet. Die Lösung muß während der Operation immer schwach alkalisch sein. Nach der Zugabe wird noch 30 Min. zur Zerstörung des Dimethylsulfats gekocht und in 1.5 l kaltes Wasser eingegossen. Das Methylierungsprodukt wird ausgeäthert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.1–3.2 g (92% d.Th.); Schmp. 107–108°.

Das Dibromid wird nach H. Erdtman hergestellt. 1.2 g werden in 20 ccm Salpetersäure (d 1.41) nach H. Erdtman und J. Gripenberg³⁾ oxydiert. Erhalten wurden 0.95 g 5-Brom-4-nitro-veratrol (82%) und 0.15 g *d*-Bis-oxy-methyl-bernsteinsäure-dilacton (VI) (48%). Schmp. 161°; $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: +203°.

Dilacton aus Pinoresinol: Der Umweg über den Methyläther und das Bromid ist nicht nötig. 1 g Pinoresinol wird in kleinen Anteilen in 20 ccm Salpetersäure (d 1.43) eingetragen und gut zerrieben. Nach einer Stunde wird die Mischung eine Stunde auf 100° erhitzt. Danach wird mit Natriumhydrogencarbonat vorsichtig auf pH 5–6 neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingedampft. Die Salzmasse wird über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird in warmem Wasser gelöst, filtriert, i. Vak. eingedampft und mit Benzol ausgekocht. Aus der Benzol-Lösung kristallisiert das Dilacton VI aus. Es wird aus Benzol-Äthanol oder aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. 0.15 g (40%). In der extrahierten Salzmasse befindet sich eine kleine Menge Oxalat.

R. D. Haworth und D. Woodcock⁵⁾ haben den Pinoresinol-dimethyläther durch Hydrierung mit Palladium-Tierkohle zum Diol aufgespalten. Wir haben die Reaktion mit 5-proz. Pd-BaSO₄ wiederholt und in Übereinstimmung mit den britischen Autoren den Schmp. 121–122° und $[\alpha]_D^{20}$: –26.1° in Chloroform gefunden. Bei dem Versuch, den Pinoresinol-dimethyläther in Alkohol mit Natrium bei 100° zu reduzieren, wurde gleichfalls eine bei 120–121° schmelzende Verbindung erhalten, deren Gemisch mit dem Präparat nach Haworth und Woodcock keine Schmp.-Erniedrigung zeigte. Dagegen hatte das Präparat eine stärkere negative Drehung ($[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: –37°); wir haben diesen Unterschied nicht näher untersucht.

Syringaresinol¹⁾: 5 g Syringin (aus Fliederrinde, Ausb. 0.5%) und 0.2 g Thymol werden in einem geräumigen Kolben in 250 ccm Wasser von 60° gelöst. Bei 37° werden 0.5 g rohes Mandelemulsin zugesetzt. Die Mischung wird 7 Wochen bei 37° gehalten. Dieselbe Menge Emulsin wird täglich nachgegeben. Die Kristallisation des Syringaresinols beginnt nach einigen Tagen. Nadelchen aus Äthanol; Ausb. 1.85 g (66% d.Th.). Es wird erneut aus Äthanol unter Zusatz von wenig Fasertonerde umkristallisiert; Schmp. 174°. Das Präparat ist optisch inaktiv, die früher angegebene geringe Drehung muß auf Beimengungen beruht haben. Das Rohemulsin wurde nach R. Bourquelot¹²⁾ hergestellt mit dem Unterschied, daß die Mandeln nicht mit siedendem Wasser abgebrüht, sondern 90 Min. mit Wasser von 37° behandelt wurden. Aus 100 g Süßmandeln wurden 8 g Rohemulsin gewonnen.

Syringaresinol-dimethyläther: 3 g Syringaresinol werden in 250 ccm siedendem Methanol unter Rühren anteilweise mit 17 ccm Dimethylsulfat und 34 ccm 40-proz. Kaliumhydroxyd-Lösung methyliert. Anschließend wird 30 Min. weitergekocht, dann in 1 l Wasser gegossen und ungeachtet des ausfallenden Dimethyläthers ausgeäthert. Aus

⁹⁾ K. Freudenberg, H. Dietrich u. W. Siebert, Chem. Ber. **84**, 961 [1951].

¹⁰⁾ Unveröffentlicht.

¹¹⁾ K. Freudenberg, Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 [1923].

¹²⁾ Arch. Pharmaz. **245**, 173 [1907].

Methanol-Wasser oder Eisessig-Wasser werden lange, rechteckige Blättchen erhalten; Schmp. 107–108°, Ausb. 3.1 g (96% d.Th.).

$C_{24}H_{30}O_8$ (446.5) Ber. C 64.55 H 6.77 OCH_3 41.70 Gef. C 64.31 H 6.66 OCH_3 41.91

Die Verbindung ist wie die folgenden optisch inaktiv.

Dibrom-syringaresinol-dimethyläther: 1 g Dimethyläther wird in einem offenen Schälchen in kleinen Anteilen mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1 : 10 Vol.) bromiert. Man läßt das Chloroform nach jeder Zugabe verdunsten. Etwa 3.5 ccm genügen. Das Produkt wird aus Äthanol kristallisiert; Ausb. 1.33 g (98% d.Th.). Oft kristallisiert die Verbindung zuerst in Nadelchen, die bei 148° schmelzen und sich nach 3–4 Stdn. unter der Mutterlauge in dicke Prismen umlagern, die bei 152–153° schmelzen.

$C_{24}H_{28}O_8Br_2$ (604.3) Ber. C 47.69 H 4.68 Br 26.45 OCH_3 30.81

Gef. C 47.77 H 4.73 Br 26.46 OCH_3 30.78

2.3-Bis-[3.4.5-trimethoxy-benzyl]-butandiol-(1.4) (VIII): 0.2 g Syringaresinol-dimethyläther werden in 20 ccm Eisessig mit 1 g 10-proz. Palladium-Bariumsulfat 62 Stdn. bei 18° hydriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Sirup in Chloroform aufgenommen, mit verd. Natronlauge geschüttelt, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand in Methanol zur Kristallisation gebracht. Ausb. 140 mg (70% d.Th.); kleine Nadelchen vom Schmp. 146–148°.

$C_{24}H_{34}O_5$ (450.5) Ber. C 63.98 H 7.60 OCH_3 41.33 Gef. C 63.87 H 7.71 OCH_3 41.46

Der Katalysator wird in Anlehnung an E. Schmidt¹³⁾ hergestellt. 13.5 g wasserhaltiges Bariumhydroxyd werden in 250 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit etwa 38 ccm 2*n* H₂SO₄ bis zur sauren Reaktion gegen Phenolphthalein versetzt. Bei 70–80° wird eine heiße Lösung von 1.7 g Palladium(II)-chlorid in 100 ccm Wasser nebst 3 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Es wird 1 ccm einer 40-proz. Formaldehyd-Lösung hinzugefügt und langsam mit verd. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Dann wird zum Sieden erhitzt, der Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Diacetat: 100 mg Diol VIII werden mit 0.5 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin übergossen und 15 Stdn. bei 37° aufbewahrt. Das mit Wasser ausgefällte Diacetat wird aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut; Blättchen vom Schmp. 141°.

$C_{28}H_{38}O_{10}$ (534.6) Ber. C 62.90 H 7.16 OCH_3 34.83 Gef. C 62.68 H 7.16 OCH_3 35.39

Abbau des Dibrom-syringaresinol-dimethyläthers: 2 g werden in kleinen Anteilen in einer Reibschale in 20 ccm Salpetersäure (d 1.43) eingetragen und gut zerrieben. Bei jeder Zugabe wird die Lösung tiefviolettrot. Am Ende scheiden sich weiße Flocken aus. Die Mischung wird in ein Kölbchen umgegossen, die Reibschale mit wenig Salpetersäure nachgespült und die Flüssigkeit 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Danach wird 1 Stde. auf 100° erhitzt, wobei unter Entwicklung nitroser Gase eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf 20° wird Wasser hinzugefügt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Dabei scheidet sich der 4-Brom-5.6-dinitro-pyrogallol-trimethyläther in weißgelben Nadelchen ab. Ausb. 0.85 g (38% d.Th.); Schmp. 134–135°. Die Mischung mit dem nach M. Kohn und S. Grün¹⁴⁾ hergestellten Produkt ergab keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_9H_9O_2N_2Br$ (337.1) Ber. C 32.06 H 2.69 N 8.31 Br 23.74

Gef. C 32.00 H 2.92 N 8.17 Br 23.98

Das salpetersaure Filtrat wird vorsichtig mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 5–6 neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Die Salzmasse wird im Apparat mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand in warmem Wasser gelöst, filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus Äthanol-Benzol (1 : 1) erhält man schöne Prismen des Bis-oxymethyl-bernsteinsäure-dilactons (VI) vom Schmp. 136–137° (Mischprobe mit synthet. Produkt); Ausb. 300 mg (63% d.Th.).

$C_8H_6O_4$ (142.1) Ber. C 50.71 H 4.26 Gef. C 50.62 H 4.32

Das Dilacton wurde auch unmittelbar aus dem Syringaresinol (s. Abbau des Pinorensins) mit einer Ausbeute von 10% d.Th. gewonnen.

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 409 [1919].

¹⁴⁾ Mh. Chem. 46, 86 [1925].

Bis-oxymethyl-bernsteinsäure-dilacton (VI): Der benötigte Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester wurde nach C. A. Bischoff und C. Rach¹⁵⁾ in einer Ausbeute von 70% erhalten; Schmp. 76°. Das Kaliumsalz der Äthantetracarbonsäure wurde aus dem Ester nach E. Philippi¹⁶⁾ mit sehr guter Ausbeute erhalten und nach A. Michael und J. Roß⁴⁾ weiterverarbeitet. 20 g des Kaliumsalzes werden in 250 ccm Äther suspendiert und unter Rühren bei -12° langsam mit 16 ccm 39-proz. Salzsäure versetzt. Die Ätherschicht wird abgetrennt, das ausgeschiedene Kaliumchlorid in wenig Wasser gelöst und ausgeäthert. Aus dem Äther hinterbleiben 5.1 g reine Äthantetracarbonsäure vom Schmp. 183° (Zers.). Durch gründliche Extraktion der wäbr. Lösungen werden noch weitere 3.55 g der Säure erhalten; Gesamtausb. 8.65 g (83% d.Th.).

Die Mischung von 10 g Äthantetracarbonsäure und 10 g Essigsäureanhydrid wird zu einer Aufschlammung von 3.5 g Polyoxymethylen (Paraformaldehyd) in 10 g Eisessig gegeben und 2 Wochen unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Gemisch wird 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich Kohlendioxyd entwickelt und alles in Lösung geht. Der nach Verdampfen des Essigsäureanhydrids i. Vak. zurückbleibende Sirup wird in Abänderung der Vorschrift von Bischoff und Roß bei 15 Torr fraktioniert destilliert. Die bei 190–220° übergehende Fraktion liefert nach der Umkristallisation aus Benzol-Äthanol (1:1) das Dilacton. Ausb. 1.5 g (22% d.Th.); Schmp. 137°.

Man kann auch den Tetraäthylester unmittelbar mit Paraformaldehyd in Essigsäureanhydrid-Eisessig bei 37° kondensieren; der Versuch dauert nur 3 Tage.

3. Hans Beyer, Günter Henseke und Walter Liebenow: Über Thiazole, XIII. Mittel.*): Hydrazone und Osazone einiger Monosaccharide mit 4-Phenyl- und 4.5-Diphenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]
(Eingegangen am 3. Juni 1952)

Durch Kondensation von *d*-Glucose, *d*-Galaktose, *d*-Fructose und *p*-Tolyl-*d*-iso-glucosamin mit 4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin in essigsaurer Lösung erhält man die gut kristallisierenden Hydrazone. Derselben bildet sich aus *d*-Glucose und 4.5-Diphenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin das Hydrazon.

Die Darstellung des *d*-Glucose-4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazons gelang ohne Zusatz von Hydrazinhydrat nur aus den Aryl-*d*-iso-glucosaminen und der *d*-Fructose, die des *d*-Glucose-4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazons analog aus *p*-Tolyl-*d*-iso-glucosamin. Ebenso entstand *d*-Galaktose-4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon aus *p*-Tolyl-*d*-iso-galaktosamin.

Schließlich konnte ein Mischosazon der *d*-Glucose synthetisiert werden, das 4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin und asymmetrisches Methylphenylhydrazin als Bausteine enthält.

Die in der XII. Mittel.*) beschriebenen Synthesen von Thiazolyl-(2)-hydrazinen ergaben die Möglichkeit, heterocyclische Hydrazin-Derivate mit einfachen Monosacchariden umzusetzen. Die Kondensationen wurden zunächst mit den beständigen, phenylsubstituierten Thiazolyl-(2)-hydrazinen durchgeführt.

¹⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2781 [1884]. ¹⁶⁾ Mh. Chem. 45, 277 [1924].

*) XII. Mittel.: Chem. Ber. 85, 1122 [1952]; vergl. W. Liebenow, Diplomarbeit Greifswald, 1952.