

2.4.6-Trioxo-3.3-diäthyl-5-butyl-piperidin (IV): 60 g *Diäthylcyanacetyl-butylmalonsäure-diäthylester* werden mit 90ccm 85-proz. Schwefelsäure und 160ccm Eisessig 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wie III aufgearbeitet, dabei fällt das Rohprodukt oft als bräunlich gefärbtes Öl an, das aber beim Kühlen kristallisiert. In Natronlauge gelöst und mit Kohle entfärbt, fällt die Verbindung beim Neutralisieren mit Salzsäure in weißen Prismen vom Schmp. 164–165° aus; Ausb. 23.4 g (56% d. Th.).

$C_{13}H_{21}O_3N$ (239.3) Ber. C 65.25 H 8.85 N 5.86 Gef. C 65.33 H 8.91 N 5.87

Diäthylcyanacetyl-phenylmalonsäure-diäthylester: Der aus 177 g *Phenylmalonsäure-diäthylester* in 400ccm absol. Äther mit 11.5 g *Natrium* bereitete Ansatz wird zur restlosen Umsetzung noch 2 Stdn. unter leichtem Rückfluß (Badtemp. 50°) erhitzt, mit 80g *Diäthylcyanacetylchlorid* wie üblich umgesetzt und nach Zusatz von 300ccm Wasser in gewohnter Weise aufgearbeitet. Sdp.₁₂ 226°, ölige gelb gefärbte Flüssigkeit; Ausb. 45 g (25% d. Th.).

2.4.6-Trioxo-3.3-diäthyl-5-phenyl-piperidin (V): Man erhitzt 43 g *Diäthylcyanacetyl-phenylmalonsäure-diäthylester* mit 70ccm 85-proz. Schwefelsäure und 130ccm Eisessig 4 Stdn. auf 100°, destilliert die Essigsäure i. Vak. ab und gießt den Rückstand in 300ccm Wasser. Das beim Abkühlen abgeschiedene Öl erstarrt zu bräunlich gefärbten Kristallen, die abgesaugt, in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt und mit Wasser ausgefällt werden. Umkristallisation aus Alkohol führt zu farblosen Prismen vom Schmp. 224°; Ausb. 10g (32% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O_3N$ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40 Gef. C 69.40 H 6.65 N 5.45

HARRY VENNER

DIE DARSTELLUNG DER 2-DESOXY-TETROSEN

Aus dem Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 13. November 1956)

Es wird die Herstellung der 2-Desoxy-D- und -L-tetrose sowie einiger Derivate beschrieben.

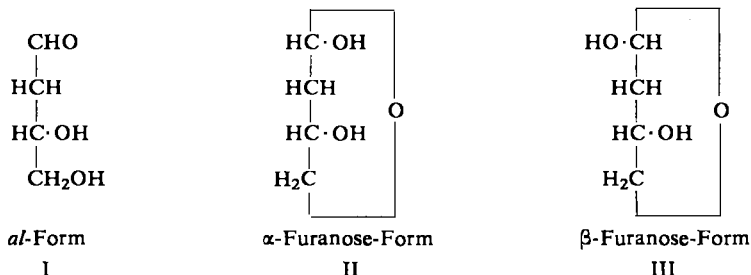
Die Synthese von 2-Desoxyzuckern, insbesondere der in der Natur häufig vorkommenden 2-Desoxy-D-ribose, wurde in jüngerer Zeit von verschiedenen Seiten beschrieben¹⁾. Als vorteilhafte Synthese wurde von SOWDEN und RICHARDS²⁾ fast gleichzeitig eine Methode angegeben, wobei, ausgehend von der D-Glucose, die zugehörigen epimeren 3-Desoxy-hexonsäuren darstellt und als Calciumsalze anschließend nach RUFF abgebaut wurden.

¹⁾ R. DERIAZ, W. OVEREND, M. STACEY u. a., J. chem. Soc. [London] 1949, 1879; P. A. J. GORIN und J. K. N. JONES, Nature [London] 172, 1051 [1953]; L. HOUGH, J. chem. Soc. [London] 1953, 3066; Y. MATSUSHIMA und Y. IMANAGA, Bull. chem. Soc. Japan 26, 506 [1953]; K. OHTA und K. MAKINO, Science [Washington] 113, 273 [1951].

²⁾ J. C. SOWDEN, J. Amer. chem. Soc. 76, 3541 [1954]; G. N. RICHARDS, J. chem. Soc. [London] 1954, 3638; Chem. and Ind. 39, 1033 [1953]; J. KENNER und G. N. RICHARDS, J. chem. Soc. [London] 1954, 278, 3277.

Dieses im Prinzip in den Teilstufen bereits bekannte Verfahren³⁾ wurde vom Verf.⁴⁾ verbessert und für die Darstellung der 2-Desoxy-tetrosen verwendet.

In Analogie zur 2-Desoxy-ribose und auf Grund der auch bei den 2-Desoxy-tetrosen beobachteten Mutarotation können in wäßriger Lösung die Isomeren I – III im Gleichgewicht miteinander vorliegen.



In der Form I besitzt die 2-Desoxy-D-tetrose wie der Glycerinaldehyd nur noch ein Asymmetriezentrum, so daß beim Abbau sowohl die Erythropentosen, wie auch die Threopentosen nur noch eine identische 2-Desoxy-tetrose liefern können. Andererseits ist wie bei den echten Zuckern die Möglichkeit zur Cyclohalbacetalisierung gegeben. Das entsprechende gilt auch für die 2-Desoxy-L-tetrose. Auf Grund ihrer Konfiguration erscheint sie zur Überprüfung einiger bei Zuckern gefundenen Gesetzmäßigkeiten besonders geeignet. Einen Hinweis auf das abweichende Verhalten der 2-Desoxy-tetrose liefert der überraschend niedrige R_F -Wert von 0.45 gegenüber 0.60 bei 2-Desoxy-ribose.

Die 2-Desoxy-D-tetrose ist sehr schwach linksdrehend und zeigt Mutarotation. Die wäßrige Lösung erweist sich gegenüber dem Fehling-Reagens und Triphenyltetrazoliumchlorid in starkem Alkali als kräftiges Reduktionsmittel, während 2.6-Dichlorphenol-indophenol in der Kälte unverändert bleibt.

Während das Anilid der 2-Desoxy-ribose in glatter Reaktion gebildet wird²⁾, gelang es trotz wiederholter Bemühungen bisher nicht, das Anilid der 2-Desoxy-tetrose zu erhalten. Ihr *p*-Nitro-phenylhydrazon wurde in üblicher Weise hergestellt. Das entsprechende Osazon wird ebenso wie das der 2-Desoxy-ribose selbst bei Anwendung eines Überschusses an *p*-Nitro-phenylhydrazin nicht gebildet, wie bereits von W.G. OVEREND und M. STACEY⁵⁾ angegeben. Erhitzt man 2-Desoxy-ribose jedoch längere Zeit in Gegenwart von Essigsäure, so erhält man mit überschüssigem *p*-Nitro-phenylhydrazin geringe Mengen von Arabinose/Ribose-*p*-nitro-phenylosazon; worauf die dabei eingetretene Oxydation zurückzuführen ist, wurde nicht näher überprüft.

Über die Acetate der 2-Desoxy-ribose und 2-Desoxy-tetrose, deren Kenntnis im Hinblick auf die verschiedenen isomeren Formen von Interesse ist, wird später berichtet.

Für die Durchführung von Versuchen möchte ich an dieser Stelle Fr. E. GÜLDENPFENNIG danken.

³⁾ H. KILIANI, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2625 [1883]; H. KILIANI und H. SANDA, ebenda **26**, 1649 [1893]; J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **376**, 1 [1910].

⁴⁾ H. VENNER, Naturwissenschaften **43**, 278 [1956].

⁵⁾ The Nucleic Acids, Bd. 1, 60, Academic Press Inc., Publishers New York, N. Y. [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *2-Desoxy-D-tetrose*: Die mit 170 g Natriumhydroxyd in 280 ccm Wasser versetzte Lösung von 60 g *D-Arabinose* (bzw. *D-Xylose*) in 160 g Wasser wird unter Stickstoff 10 Stdn. bei etwa 100° intensiv gerührt. Nach Abkühlen auf etwa -20° wird mit konz. Salzsäure unter fortgesetztem starkem Rühren neutralisiert, wobei die Temperatur -5° nicht überschreiten darf. Dabei erfolgt Farbumschlag von Dunkelbraun nach Hellgelb. Bei der Prüfung mit Thymolblau muß Umschlag von Blau nach Gelb erfolgen. Es wird dann weiterhin konz. Salzsäure vorsichtig zugesetzt, wobei keine Kühlung mehr erforderlich ist, bis eine Kontrollprobe mit Thymolblau einen Umschlag von Gelb nach Rot gerade eben ergibt. Ein größerer Überschuß an Salzsäure ist zu vermeiden.

Nach Abbrechen der Stickstoffbedeckung wird die Lösung mit Aktivkohle entfärbt und das Filtrat i. Vak. auf etwa die Hälfte eingengt, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid befreit und das Filtrat bei höchstens 40° erneut eingengt. Diese Operation wird im ganzen dreimal durchgeführt; beim letzten Einengen bleibt ein dicker Sirup, der gerade noch die Filtration des abgeschiedenen Natriumchlorids ermöglicht. Das sirupartige Filtrat wird mit etwa der 6-fachen Menge Wasser aufgenommen, möglichst schnell unter Vermeidung örtlicher Überhitzung auf höchstens 80° erwärmt und Calciumoxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugegeben. Anschließend wird sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit festem Kohlendioxyd neutralisiert, worauf das ausgeschiedene Calciumcarbonat nach vorherigem kurzen Erhitzen der Suspension auf etwa 80° abfiltriert wird. Das Filtrat wird nach RUFF mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Fe^{III}-Acetat abgebaut²⁾, die erhaltene Lösung mit einem geeigneten Kationen- und anschließend mit einem Anionenaustauscher⁶⁾ entionisiert und i. Vak. bis zum Sirup bei höchstens 40° eingengt. Der Sirup wird über P₂O₅ i. Vak. gut getrocknet⁷⁾ und dann mit dem gleichen Volumen Methanol gelöst und vorsichtig mit dem 5-fachen Volumen Aceton oder Äther versetzt. Beim Rühren oder Schütteln wandelt sich die anfängliche Trübung in weiße Flocken um, die sich bald zusammenballen. Nach dem Absaugen, das unbedingt schnell erfolgen muß, wird im Vak.-Exsiccator über P₂O₅ getrocknet. Aus der Mutterlauge wird nach Einengen bis zum Sirup und erneutem Behandeln mit Methanol und Aceton eine weitere Fraktion gewonnen. Dabei wurden aus Arabinose 4.58 g (11% d. Th.), aus Xylose 4.4 g (10.6% d. Th.) *2-Desoxy-D-tetrose* vom Schmp. 67–69° als farbloses Kristallpulver erhalten, leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Äthanol, unlöslich in Äther, Äthylacetat, Benzol und Aceton. R_F 0.45⁸⁾. Die Misch-Schmelzpunkte der aus verschiedenem Ausgangsmaterial hergestellten Produkte waren ohne Depression.

$C_4H_8O_3$ (104.1) Ber. C 46.15 H 7.75 Gef. C 46.58 H 7.54

a) Aus Arabinose: $[\alpha]_D^{24}$: -2.3° nach 10 Min., -4.0° nach 24 Stdn. ($c = 2.61$, in Wasser).

b) Aus Xylose: $[\alpha]_D^{24}$: -2.1° nach 10 Min., -3.8° nach 24 Stdn. ($c = 4.36$, in Wasser).

p-Nitro-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle vom Schmp. 136–138° (Zers.).

$C_{10}H_{13}O_4N_3$ (239.2) Ber. N 17.57 Gef. N 17.83

2. *2-Desoxy-L-tetrose*: Aus 60 g *L-Arabinose* wurden nach 1. 4.1 g (9.85% d. Th.) vom Schmp. 67–69° erhalten. R_F 0.45.

$C_4H_8O_3$ (104.1) Ber. C 46.15 H 7.75 Gef. C 46.44 H 7.84

$[\alpha]_D^{18}$: +3.6° nach 24 Stdn. ($c = 1.53$, in Wasser)

⁶⁾ Im vorliegenden Falle wurde Wofatit F und Wofatit L 150 verwendet.

⁷⁾ Diese Herstellungsvorschrift läßt sich bis zu diesem Punkt in der gleichen Weise für die Darstellung der 2-Desoxy-D-ribose verwenden, wenn man von der entsprechenden Menge D-Glucose ausgeht. Die 2-Desoxy-D-ribose kristallisiert im Gegensatz zur 2-Desoxy-D-tetrose bereits an dieser Stelle bei etwas längerem Stehenlassen aus.

⁸⁾ H. VENNER, Naturwissenschaften 43, 278 [1956]. Der Wert wurde dort versehentlich falsch angegeben.

3. *Osazonbildung aus 2-Desoxy-D-ribose*: 1 g *Desoxy-ribose* in 2ccm Wasser wurde zu einer zum Sieden erhitzten Suspension von 1.4 g *p-Nitro-phenylhydrazin* in einem Gemisch von 18ccm Wasser und 4ccm 50-proz. Essigsäure gegeben, anschließend wurde ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das gebildete dunkle Öl wurde nach Abtrennen und Waschen mit wenig kaltem Wasser aus Methanol umgelöst. Ausb. 0.05 g *Osazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. mit *Arabinose-p-nitro-phenylosazon*: 249—250°.

2-Desoxy-D-ribose-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 141—143°.

$C_{11}H_{14}O_7N_4$ (314.3) Ber. N 17.83 Gef. N 17.80

Die R_F -Werte wurden nach der Rundfiltermethode mit Butanol/Aceton/ NH_3 /Wasser (40:50:3:15)⁸⁾, die Schmp. nach der Mikromethode mit Hilfe des Heiztisches nach BOETIUS bestimmt.

FERDINAND BOHLMANN, EBERHARD INHOFFEN und PETER HERBST

Polyacetylenverbindungen, XX. Mitteil.¹⁾

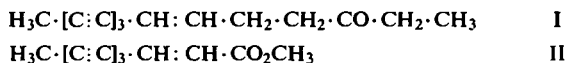
DIE KONSTITUTION DER POLYIN-KOHLLENWASSERSTOFFE AUS CENTAUREA CYANUS UND ARTEMISIA VULGARIS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 3. November 1956)

Die Konstitution eines zuerst aus *Centaurea cyanus* isolierten Polyin-Kohlenwasserstoffes wird aufgeklärt. Dieses Heptadeca-triin-(2.4.6)-trien-(8.10.16) ist identisch mit der aus *Artemisia vulgaris* isolierten Verbindung. Der Kohlenwasserstoff wird von einem *cis*-Isomeren sowie einem Triin-en begleitet.

Vor einigen Jahren berichtete N. LÖFGREN²⁾ über das Vorkommen von Polyinen in den oberirdischen Teilen der Kornblume — *Centaurea cyanus*. Durch Gegenstromverteilung konnten neben Polyenen 4 Polyine, die mit Centaur X_{1-4} bezeichnet wurden, getrennt werden. Einer dieser Kohlenwasserstoffe zeigte ein sehr ähnliches UV-Spektrum wie das von E. R. H. JONES und Mitarbb.³⁾ dargestellte Dodeca-triin-(4.6.8)-dien-(2.10), so daß für diese Verbindung das gleiche chromophore System angenommen wurde.

Eine Verbindung, ebenfalls mit sehr ähnlichem Spektrum, isolierten N. A. SÖRENSEN und Mitarb.⁴⁾, neben dem Keton I⁵⁾ und Dehydro-matricariaester (II) aus *Artemisia vulgaris*.



1) XIX. Mitteil.: F. BOHLMANN, J. POLITT und E. INHOFFEN, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

2) Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; 6, 1024 [1952].

3) Nature [London] 169, 900 [1951].

4) Acta chem. scand. 4, 1569 [1950].

5) F. BOHLMANN, H.-J. MANNHARDT und H.-G. VIEHE, Chem. Ber. 88, 361 [1955].