

*2-N-Glycino-2-desoxy-D-gluconsäure: (N-Carboxymethyl-D-glucosaminsäure):* 300 mg *Glucose-Glycin-H<sub>2</sub>O* wurden in 6 ccm Wasser gelöst und mit 1 g Quecksilberoxyd unter Schütteln 30 Min. auf 100° erwärmt. Dann wurde ungeachtet einer durch ausfallendes Hg-Salz der *N*-Carboxymethyl-D-glucosaminsäure verursachten Trübung in der Wärme durch Einleiten von H<sub>2</sub>S das Quecksilber vollständig gefällt, von HgS abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der verbliebene Sirup wurde in 2 ccm heißem Wasser gelöst, eine Trübung abzentrifugiert und nach Zusatz von 5 ccm heißem Alkohol über Nacht stehengelassen. Ausb. 190 mg, Schmp. 155° (Zers.). Nach dem Umkristallisieren aus 1.5 ccm heißem Wasser + 3 ccm heißem Alkohol wurden 138 mg vom Schmp. 163–165° (Zers.) erhalten. *R<sub>F</sub>*-Wert 0.02. Anfärbbar mit Bromphenolblau (gelber Fleck), nicht anfärbbar mit Ninhydrin und ammoniakalischer Silbernitratlösung.

$C_8H_{15}O_8N$  (253.2) Ber. C 37.94 N 5.97 N 5.53 Gef. C 37.63 H 6.51 N 5.51

$[\alpha]_D^{20}$ : + 24° (*c* = 2, in Wasser),  $[\alpha]_D^{20}$ : + 21° (*c* = 2, in 0.2 *n* NaOH),  $[\alpha]_D^{20}$ : + 26° (*c* = 2, in 0.2 *n* HCl)

Die Säure ist beim Behandeln mit 0.1 *n* NaOH bei 100° beständig. Auch beim Erwärmen mit verd. Salzsäure bildet sie nur langsam und unvollständig ein Lacton.

*Spaltung von Glucose-Aminosäuren in Aminosäure und Fructose:* 10 mg einer Glucose-Aminosäure werden mit 2 *n* Bernsteinsäure oder Essigsäure 4 Stdn. in Einschlußröhrchen bei 115° erhitzt. Als Reaktionsprodukt trat neben wenig Ausgangsmaterial und der freigesetzten Aminosäure ein sehr starker reduzierender Fleck auf, der in allen Eigenschaften (Anfärbbarkeit mit Anthron, Brenzcatechin, Naphthoresorcin) mit Fructose identisch war. Hydroxymethylfurfurol entstand nur in geringer Menge.

Die *papierchromatographischen Untersuchungen* wurden mit dem Papier Schleicher & Schüll 602 h:p und dem Gemisch Butanol, Eisessig, Wasser (7:0.7:2.3) durchgeführt. Die angeführten *R<sub>F</sub>*-Werte wurden auf diese Weise bestimmt.

-----

MUVAFFAK SEYHAN

## NOTIZ ÜBER DIE OXYDATION EINIGER DIMETHYL-CHINOLINE MIT SELENDIOXYD

Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul

(Eingegangen am 10. April 1957)

Die Darstellung des 8- und des 5-Methyl-chinolin-aldehyds-(2) sowie der entsprechenden Carbonsäuren wird beschrieben.

Von den sechs Dimethyl-chinolinen, welche eine Methylgruppe in 2-Stellung tragen, wurden bis jetzt nur 2.3-, 2.4-, 2.6- und 2.7-Dimethyl-chinoline der Oxydation mit Selendioxyd unterworfen, wobei, außer 2.4-Dimethyl-chinolin, alle erwartungsgemäß nur an 2-Stellung angegriffen wurden <sup>1-4)</sup> (s. Tabelle).

1) M. SEYHAN, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [A] 16, 251 [1951].

2) M. SEYHAN, Chem. Ber. 85, 425 [1952].

3) C. A. BUEHLER und S. P. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. 74, 978 [1952].

4) M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, Chem. Ber. 89, 2212 [1956].

Zur Vervollständigung dieser Versuche wurden nun 2.8- und 2.5-Dimethyl-chinolin mit Selendioxyd in siedender Dioxanlösung behandelt. Beide wurden, wie erwartet, nur an der Methylgruppe in 2-Stellung angegriffen<sup>5)</sup>, wobei aus 2.8-Dimethyl-chinolin in 47-proz. Ausbeute der 8-Methyl-chinolin-aldehyd-(2), aus 2.5-Dimethyl-chinolin dagegen nur in geringer Menge der 5-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) isoliert werden konnte. Führt man die Oxydation des 2.5-Dimethyl-chinolins in siedendem *m*-Xylol aus, d. h. bei wesentlich höherer Temperatur, so entsteht noch weniger Aldehyd neben etwas größeren Mengen von 5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2).

#### Übersicht über die Oxydationsprodukte der 2.x-Dimethyl-chinoline

2.x-Dimethyl-chinolin, x =	Lösungs-mittel	Oxydationsprodukte	Schmp. °	Ausb. %	Lit.
3	<i>m</i> -Xylol	3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	115–116	50	2)
4	<i>m</i> -Xylol	4-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	152–154	gering	1)
		Chinolin-dialdehyd-(2.4)	200	gering	
		4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)	183	10	
5	Dioxan	5-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	78–79	gering	
	<i>m</i> -Xylol	5-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)		gering	
		5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)	110–112	gering	
6	Dioxan	6-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	108–109	40	3)
7	Dioxan	7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	69–70	33	4)
		7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)	141	14	
8	Dioxan	8-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)	81	47	

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Es wird immer frisch dargestelltes, nicht sublimiertes Selendioxyd verwendet.

**8-Methyl-chinolin-aldehyd-(2):** Man löst 3 g Selendioxyd in 25 ccm Dioxan, welches 4% Wasser enthält, in der Wärme und trägt unter gutem Umschütteln 1.7 g 2.8-Dimethyl-chinolin vom Sdp.<sub>15</sub> 120° ein, wobei eine Trübung auftritt. Die Mischung wird dann 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, das abgeschiedene Selen abfiltriert und die dunkelrote Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst das Dioxan, dann der Aldehyd übergeht. Aus 50-proz. Alkohol schneeweiße Kristalle vom Schmp. 81°. Ausb. 880 mg (47% d. Th.).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 Gef. C 76.97 H 5.43

**4-Nitro-phenylhydrazon:** Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 251–252° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (306.3) Ber. C 66.66 H 4.61 Gef. C 66.20 H 4.68

**2.4-Dinitro-phenylhydrazon:** Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 256–257° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (351.3) Ber. C 58.12 H 3.73 Gef. C 58.00 H 3.88

**5-Methyl-chinolin-aldehyd-(2):** Die Darstellung erfolgt analog der 8-Methyl-Verbindung aus 1.5 g 2.5-Dimethyl-chinolin und 2.5 g Selendioxyd. Farblose Kristalle vom Schmp. 78–79°. Ausb. 65 mg.

**4-Nitro-phenylhydrazon:** Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 247–248° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (306.3) Ber. C 66.66 H 4.61 Gef. C 66.62 H 4.89

<sup>5)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, S. 147.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 279—280° (Zers.).

$C_{17}H_{13}O_4N_5$  (351.3) Ber. C 58.12 H 3.73 Gef. C 57.75 H 3.77

*5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)*: 2.5 g *2.5-Dimethyl-chinolin* in 25 ccm *m*-Xylol werden während einer Stunde bei 130—135° mit 4 g Selendioxyd oxydiert. Die vom abgeschiedenen Selen abfiltrierte dunkelrote Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst das *m*-Xylol, dann 60 mg *5-Methyl-chinolin-aldehyd*-(2) übergehen. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Kolbeninhalt wird dann unter Zusatz von etwas Tierkohle eingengt und abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich die Carbonsäure ab, die, aus 50-proz. Alkohol, dreimal umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 110—112° bildet. Ausb. 110 mg.

$C_{11}H_9O_2N$  (187.2) Ber. C 70.57 H 4.85 Gef. C 70.33 H 5.61<sup>6)</sup>

<sup>6)</sup> Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium von Fräulein RESSAN PAKKAL ausgeführt.

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.