

250 mg des Homo- α -tocopherol-allophanats gaben nach der Verseifung unter Stickstoff mit 30 cm³ alkoholischer Kalilauge (Verdünnen mit Wasser und mit Petroläther aufnehmen) ca. 200 mg Homo- α -tocopherol, ein sehr viskoses, bei Zimmertemperatur kaum bewegliches Öl.

C₃₄H₆₀O₂ Ber. C 81,51 H 12,09%
Gef. „ 81,37 „ 12,03%

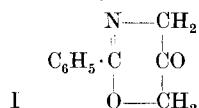
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

77. Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäurechlorid

von P. Karrer und G. Bussmann.

(10. V. 41.)

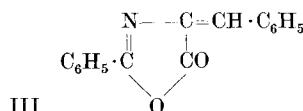
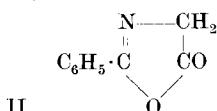
Vor vielen Jahren wurde gelegentlich anderer Arbeiten die Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäurechlorid untersucht¹⁾. Dabei bildete sich unter Stickstoffentwicklung in guter Ausbeute eine schön krystallisierte Verbindung, für welche wir unter Vorbehalt die Formel eines Phenyl-oxy-dihydro-metoxazins (I) diskutierten.



Wir wiesen aber damals darauf hin, dass die sehr leicht vor sich gehende Aufspaltung der Verbindung durch Säuren und Alkalien zu Hippursäure mit dieser Formulierung schwer vereinbar ist.

Diese Substanz, die ausserhalb unseres engeren Arbeitsgebietes lag, wurde seither von uns nicht weiter untersucht. Eine von B. Eistert²⁾ kürzlich geäusserte Vermutung, die aus Hippursäurechlorid und Diazomethan gebildete Verbindung sei ein Diazoketon, veranlasste uns nun, sie einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Die Eistert'sche Annahme konnte nach den Analysenergebnissen allerdings keineswegs zutreffen; es zeigte sich aber, dass auch die früher diskutierte Formulierung abzuändern ist.

Die aus Hippursäurechlorid und Diazomethan entstehende Verbindung ist ein Hippursäure-anhydrid, das 2-Phenyl-oxazolon (Formel II)



¹⁾ P. Karrer und Rose Widmer, Helv. **8**, 203 (1925).

²⁾ Z. angew. Ch. **54**, 124 (1941).

Für diese Formulierung sprechen neben zahlreichen neuen Analysen die leichte Aufspaltbarkeit der Substanz in Hippursäure und die Reaktion mit Benzaldehyd, die zu dem bekannten 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon¹⁾ führt (Formel III). Die nicht sehr beträchtlichen Abweichungen der früheren Analysen²⁾ von den jetzt gefundenen, dürften sich durch die leichte Veränderlichkeit der Substanz erklären; nur frische, nicht bei höherer Temperatur getrocknete Präparate liefern richtige Analysenergebnisse.

$C_9H_7O_2N$ Ber. C 67,07 H 4,38 N 8,70%
Gef. „ 66,91; 67,04 „ 4,24; 4,44 „ 8,78%

Das 2-Phenyl-oxazolon ist der Grundkörper der zahlreichen, aus aromatischen Aldehyden und Hippursäure mittels Essigsäure dargestellten 2-Phenyl-4-arylidene-oxazolone. Es dürfte sich als reaktionsfähiges Hippursäure-anhydrid zur Einführung des Hippursäurerestes in andere Verbindungen nützlich erweisen.

Die Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäurechlorid nimmt somit einen anderen Verlauf als die Reaktionen des Diazomethans mit den meisten anderen Säurechloriden. Diazomethan wirkt hier Chlorwasserstoff-entziehend.

Die Überführung des 2-Phenyl-oxazolons in 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon geschieht durch kurzes Erwärmen von 1 Mol der Verbindung mit 1 Mol Benzaldehyd, 1 Mol Natriumacetat und 3 Mol Essigsäure-anhydrid. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon bei 165°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

78. Über die enzymatische Oxydation des Carotins

von H. Süllmann.

(14. V. 41.)

Die sogenannte „Carotin-oxydase“³⁾ aus Leguminosensamen oxydiert aerob in Gegenwart von ungesättigten Fetten oder Fettsäuren⁴⁾⁵⁾⁶⁾ Carotin und andere Polyene. Das Enzym bewirkt eine peroxydartige Anlagerung von Sauerstoff an die ungesättigten Kohlenstoffbindungen der Fette bzw. Fettsäuren. Die durch Einwirkung des Enzyms auf ungesättigte Fette erhaltenen Fett-

¹⁾ Erlenmeyer jun. A. **275**, 1 (1893); **337**, 265 (1904); B. **33**, 2036 (1900).

²⁾ P. Karrer und Rose Widmer, Helv. **8**, 203 (1925).

³⁾ J. B. Sumner und A. L. Dounce, Enzymol. **7**, 130 (1939).

⁴⁾ J. B. Sumner und R. J. Sumner, J. Biol. Chem. **134**, 531 (1940).

⁵⁾ H. Tauber, Am. Soc. **67**, 2251 (1940).

⁶⁾ H. Süllmann, Helv. **24**, 465 (1941).