

SUMMARY.

By using ¹⁴C-acetate and labeled glycerol we have investigated the degree of fat and glycogen synthesis in the livers of rats fed with a diet containing insufficient choline, and in the livers of rats fed with excessive choline.

No significant differences were observed in this experiment, since in a normal organ, fat and glycogen formation take place without considerable difference with regard to the lipid content.

The accumulation of fat in the liver which takes place during a deficiency of choline is not the result of an increased fat synthesis.

If, however, under the influence of a choline deficiency a clearly observed histological damage to the liver results, then the synthesis of fatty acids and the formation of glycogen are each affected to a certain degree respectively, i. e. reduced.

Choline is apparently only indirectly related to the liver-fat-metabolism, and should rather affect the formation and the decomposition of the proteins in this organ.

Wir danken der *Fritz Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz* für ihre finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

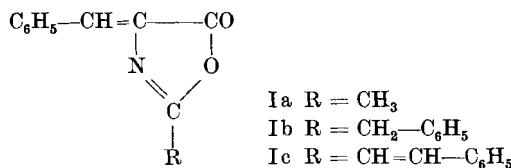
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

170. 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5)

von K. Rüfenacht.

(10. VI. 54.)

Kürzlich konnte gezeigt werden¹⁾, dass 2-Methyl- und 2-Benzyl-4-benzal-oxazolon-(5) (Ia) bzw. (Ib) farblos sind, während das bei der Erlenmeyer'schen Azlacton-Synthese gelb anfallende 2-Methyl-azlacton Ia durch hartnäckig anhaftendes, leuchtend gelbes 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5) (Ic) verunreinigt ist. Wir geben im folgenden Einzelheiten über Herstellung bzw. Trennung dieser Azlactone.



¹⁾ K. Rüfenacht, *Experientia* **10**, 247 (1954).

Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Substanzproben für Analysen pulverte man vor dem Trocknen in einem Achatmörser. Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor der Org.-Chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Farbloses 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) wurde nach früheren Angaben¹⁾ hergestellt. Aus Aceton/Petroläther farblose Nadeln, Smp. 152–153 $^\circ$ (Subl. in Tropfen ab 150 $^\circ$). Im Hochvakuum 4 Std. bei 50 $^\circ$ getrocknet oder bei 70 $^\circ$ sublimiert.

C ₁₁ H ₈ O ₂ N	Ber. C 70,58 (187,19)	H 4,84 Gef., 70,70; 70,62	N 7,48% ,, 4,83; 4,89 ,, 7,48; 7,61%
---	--------------------------	------------------------------	--

Farbloses 2-Benzyl-4-benzal-oxazolon-(5). 200 mg gepulverte α -Phenylacetamido-zimtsäure (hergestellt durch Aufspaltung von rohem 2-Benzyl-azlacton²⁾) und aus Methanol/Wasser umkristallisiert, Smp. 190–192 $^\circ$) wurden mit 1 ml Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ Std. auf 65 $^\circ$ erwärmt. Die blassgelbe, klare Lösung versetzte man nach dem Abkühlen mit 3 ml Wasser, verrührte tüchtig, filtrierte die nun entstandene Fällung ab und kristallisierte sie aus 2,5 ml Alkohol (–15 $^\circ$) um: 120 mg blass-grünlichgelbe Platten, Smp. 105–106 $^\circ$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 2,5 ml Benzin (–15 $^\circ$) praktisch farblose Balken, Smp. 106–107 $^\circ$ ²⁾.

2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5). 1. Aus *Cinnamoylglycin und Benzaldehyd (Azlacton-Synthese)*: 2,05 g (10 mMol) Cinnamoylglycin³⁾, 1,06 g (10 mMol) dest. Benzaldehyd, 0,82 g (10 mMol) frisch geschmolzenes Natriumacetat und 3,06 g (30 mMol) Acetanhydrid wurden 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Die gelbbraune Lösung erstarrte beim Abkühlen. Die Masse wurde mit 10 ml Wasser und zweimal mit je 2 ml Alkohol verrieben, abfiltriert und fünfmal mit je 2 ml Alkohol und dann mit 10 ml Wasser gewaschen: 1,4 g leuchtend gelbes Rohazlacton, Smp. 130–133 $^\circ$. 550 mg (2 mMol) dieses Produktes wurden in 6 ml Wasser mit 100 mg (2,5 mMol) NaOH unter Rühren $\frac{1}{2}$ Std. auf 75 $^\circ$ erwärmt. Die blassgelbe Lösung wurde filtriert und bei 0 $^\circ$ mit 0,3 ml konz. HCl angesäuert. Die voluminöse Fällung wurde abfiltriert und aus 12 ml Alkohol/12 ml Wasser umkristallisiert: 560 mg (95%) α -Cinnainoylamino-zimtsäure, Nadelchen vom Smp. 225–228 $^\circ$ (Zers. unter Gelbfärbung und Subl. in Tropfen ab 215 $^\circ$). Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert und 5 Std. im Hochvakuum bei 100 $^\circ$ getrocknet.

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 73,73 (293,31)	H 5,15 Gef., 73,85	N 4,77% ,, 5,23 ,, 4,79%
--	--------------------------	-----------------------	--------------------------------

590 mg (2 mMol) dieser Säure wurden in 5 ml Chloroform mit 0,4 ml Triäthylamin und 0,19 ml (2 mMol) Chlorkohlensäure-äthylester in der früher beschriebenen Weise¹⁾ umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus 3 ml Benzol/6 ml Petroläther umkristallisiert: 390 mg (70%) 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5), leuchtend gelbe Nadeln vom Smp. 132–134 $^\circ$. 100 mg wurden zur Analyse aus 10 ml Benzin umkrist. und 6 Std. im Hochvakuum bei 75 $^\circ$ getrocknet. Smp. 133–134 $^\circ$.

C ₁₈ H ₁₃ O ₂ N	Ber. C 78,53 (275,29)	H 4,76 Gef., 78,40	N 5,09% ,, 4,87 ,, 5,35%
--	--------------------------	-----------------------	--------------------------------

2. Aus 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) und Benzaldehyd: 570 mg (3 mMol) reines, farbloses 2-Methyl-azlacton, 950 mg (9 mMol) Benzaldehyd und 3 ml Benzol wurden in einem Bad von 135 $^\circ$ erhitzt, bis kein Benzol mehr abdestillierte. Zur homogenen Lösung setzte man 1 Spatelspitze unter Benzol gepulvertes ZnCl₂ zu und hielt $\frac{1}{2}$ Std. bei 135–140 $^\circ$. Nach dem Abkühlen wurde die braunrote Lösung mit 6 ml Alkohol und 12 ml Petroläther versetzt und 1 Std. bei 0 $^\circ$ stehengelassen. Die gelbe, kristalline Fällung wurde abfiltriert, mit 5 ml kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum sublimiert, zunächst 1 Std. bei 90 $^\circ$ (Sublimat — Azlactongemisch — verworfen) und dann 2½ Std. bei 125 $^\circ$. Das zweite Sublimat gab aus 18 ml Benzin (2 Std. Zimmertemp.)

¹⁾ *M. Brenner & K. Rüfenacht*, Helv. **37**, 203 (1954).

²⁾ *E. Erlenmeyer & J. Kunlin*, A. **307**, 163 (1899), geben für ihr gelbes Produkt den Smp. 105 $^\circ$ an.

³⁾ *H. D. Dakin*, C. **1909**, 654; J. Biol. Chem. **5**, 303 (1908).

155 mg (18%) reines 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5). Gelbe Nadeln, Smp. und Misch-Smp. mit obigem Analysenpräparat 133–134°.

3. Aus „gelbem“ 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) isoliert: In Benzin ist die 2-Styryl-Verbindung etwas besser löslich, während die 2-Methyl-Verbindung im Hochvakuum¹⁾ etwas leichter sublimiert. 5 g gelbes, fein gepulvertes 2-Methyl-azlacton²⁾ (Smp. 149–151°) wurden viermal mit je 20 ml Benzin (Sdp. 65–70°) aufgekocht und filtriert; ungelöst 4,2 g. Der gelbe Benzinextrakt wurde nacheinander auf 40, 20 und 10 ml eingeengt, wobei man jeweils von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierte. Der Mutterlaugensrückstand (140 mg, Smp. 110–138°) wurde zuerst ½ Std. bei 90° (Sublimat verworfen), dann 1 Std. bei 130° sublimiert: 30 mg Sublimat, Smp. 120–130°. Dieses wurde erneut ½ Std. bei 90° (Sublimat verworfen) und 1 Std. bei 125° sublimiert. Dieses letzte Sublimat gab aus 0,5 ml Benzin 4,5 mg reines 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5), Smp. und Misch-Smp. mit obigem Analysenpräparat 133–134°.

500 mg des in Benzin ungelöst gebliebenen Materials wurden 8 Std. bei 80° sublimiert, das Sublimat (280 mg) dreimal mit je 2 ml Benzin ausgekocht und dann das Un gelöste mehrmals sehr langsam, zuletzt 10 Std. bei 45–50°, sublimiert. Das letzte Sublimat lieferte aus 10 ml Benzin 30 mg blass-grünlich-gelbes, praktisch reines 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) vom Smp. 152–153°.

Zusammenfassung.

Die Gewinnung von 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5) durch Synthese und durch Isolierung aus „gelbem“ 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) wird beschrieben.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

171. Zur Kenntnis der polarographischen Reduktion aromatischer Aldehyde

von R. W. Schmid und E. Heilbronner.

(11. VI. 54.)

Im Zusammenhang mit einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung über den Azulenaldehyd Lactaroviolin³⁾ war es zu Vergleichszwecken notwendig, die polarographischen Daten einer Reihe aromatischer Aldehyde⁴⁾ R-CHO (R = Phenyl, Styryl (trans), α -Naphtyl, β -Naphtyl, 9-Anthranyl und 9-Phenanthryl) zu bestimmen. Da sich dabei Aspekte ergaben, die auch ausserhalb der Beschränkung auf das gestellte Problem ein gewisses Interesse beanspruchen können, soll an dieser Stelle über diese Untersuchungen berichtet werden.

¹⁾ Die folgenden Sublimationen erfolgten stets im Hochvakuum.

²⁾ R. M. Herbst & D. Shemin, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 1 (1943).

³⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung E. Heilbronner, Chim. 8, 97 (1954).

⁴⁾ Was die recht umfangreiche Literatur über die polarographische Reduktion aromatischer Aldehyde betrifft, so sei auf folgendes Werk verwiesen: I. M. Kolthoff & J. J. Lingane, Polarography, Vol. II, New York 1952.