

weiteren 13 ml Salzsäure versetzt. Nach weiterem 6täg. Stehen im Kühlschrank wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 228°.

$C_{18}H_{12}O_4$ (292,3) Ber.: C 74,00 H 4,14
Gef.: C 73,93 H 4,17

Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss-PMQ-II-Spektrophotometer*) aufgenommen, Lösungsmittel Chloroform.

Die IR-Spektren wurden mit einem Infracord-137-Gerät der Firma *Perkin-Elmer***)) in KBr aufgenommen.

*) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung des Geräts gedankt.

***) Der Autor ist dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel (Dir. Prof. Dr. R. Grewe) für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

Anschrift: Doz. Dr. J. Schnekenburger, 23 Kiel, Gutenbergstr. 76.

[Ph 140]

2503. J. Schnekenburger

Dihydropyridine als Acylierungsprodukte von methylenaktiven Dicarbonsäureanhydriden*)

7. Mitt. über Acylderivate methylenaktiver Dicarboxylverbindungen**)

(Eingegangen am 18. Dezember 1964)

Homophthalsäureanhydrid und 5,6,7,8-Tetrahydro-homophthalsäureanhydrid geben mit Chloriden aromatischer Carbonsäuren in Gegenwart von Pyridin 3-Acyloxy-4-(N-acyl-1,4-dihydropyridyl[4])-isocumarine bzw. -5,6,7,8-tetrahydroisocumarine. Diese Verbindungen entstehen durch Veresterung von nicht isolierbaren Dihydropyridin-Zwischenstufen, aus welchen durch Umlagerung bei Raumtemperatur C-Acyl-homophthalsäureanhydride gebildet werden können.

Die Acylierung methylenaktiver Dicarboxylverbindungen von genügend hoher C-H-Acidität führt auch bei Gegenwart von tertiären Stickstoffbasen zu C-Acyl-derivaten, wie Literaturangaben¹⁾ und eigene Versuche mit Homophthalsäureanhydriden gelehrt hatten¹⁻⁴⁾. Während jedoch die Acylierungen bei Gegenwart von

*) Herrn Prof. Dr. K. W. Merz zum 65. Geburtstag gewidmet.

***) 6. Mitt.: *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. 298, 715 (1965).

¹⁾ *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. 298, 4 (1965), (2. Mitt.).

²⁾ *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. 298, 395 (1965), (3. Mitt.).

³⁾ *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. 298, 405 (1965), (4. Mitt.).

⁴⁾ *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. 298, 411 (1965), (5. Mitt.).

N,N-Dimethylanilin mit einer Ausnahme³⁾ in obigem Sinne verlaufen waren, glückte bei Gegenwart von Pyridin eine C-Acylierung nur mit Chloriden aliphatischer oder araliphatischer Carbonsäuren. Bei der Umsetzung mit Chloriden aromatischer Carbonsäuren in Gegenwart von Pyridin wurden dagegen stickstoffhaltige Reaktionsprodukte erhalten, deren Strukturaufklärung Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sein soll.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Homophthalsäureanhydrid (HPA) und Benzoylchlorid in Pyridin hatte gezeigt, daß zur Erzielung befriedigender Ausbeuten mindestens 2 Mol Carbonsäurechlorid pro Mol HPA eingesetzt werden mußten. Das Produkt ließ sich nach Eingießen der Reaktionsmischung in wäbr. Mineralsäure¹⁾ abfiltrieren und durch kurzes Waschen mit Diäthyläther und Aceton weitgehend rein erhalten. Es war in fast allen Lösungsmitteln außer Chloroform sehr schwer löslich und zeigte in Lösung starke Oxydationsneigung, so daß Umkristallisationen unter Luftausschluß vorgenommen werden mußten.

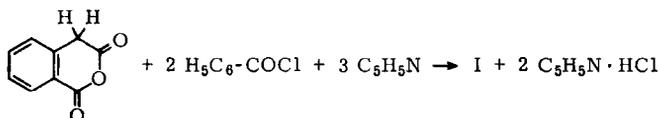
Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften konnten auch aus HPA mit Chloriden substituierter Benzoesäuren oder aus 5,6,7,8-Tetrahydro-homophthalsäureanhydrid (THPA) mit Benzoylchlorid erhalten werden (Tab. I). Mit 4-Nitrobenzoylchlorid setzte sich HPA nicht um, als einziges faßbares Reaktionsprodukt entstand 4-Nitrobenzoesäureanhydrid vom Schmp. 190°.

Tabelle I

Carbonsäurechlorid	Methylenkomponente	Verbindung	Summenformel	Schmp.
H ₅ C ₆ —COCl	HPA	I	C ₂₈ H ₁₉ NO ₅	170° (Zers.)
o-H ₃ C—H ₄ C ₆ —COCl	HPA	II	C ₃₀ H ₂₃ NO ₅	134° (Zers.)
p-H ₃ CO—H ₄ C ₆ —COCl	HPA	III	C ₃₀ H ₂₃ NO ₇	160° (Zers.)
H ₅ C ₆ —COCl	THPA	IV	C ₂₈ H ₂₃ NO ₅	180° (Zers.)

Chemische Untersuchungen

Die Konstitution der Verbindungen I—IV wurde am Beispiel von I untersucht. I war neutral, löste sich jedoch in der Wärme in methanolischer Kalilauge unter Gelbfärbung, die nach kurzer Zeit in Braunrot überging; dabei trat der Geruch von Pyridin auf. Nach dem Ansäuern ließen sich Benzoesäure und Homophthalsäure isolieren. Beim Schütteln einer Lösung von I in Chloroform mit konz. Salzsäure oder 50proz. Schwefelsäure erfolgte keine Umsetzung, insbesondere konnte das Pyridin nicht aus der Verbindung entfernt werden. Bei der katalytischen Hydrierung unter Normaldruck (Lösungsmittel Dioxan, Katalysator PtO₂ oder Platinmohr) erfolgte keine nennenswerte Wasserstoffaufnahme. Selbst die Hydrierung von IV in Dioxan über PtO₂ in Gegenwart von Essigsäure bei 6—7 At lieferte nach 8 Std. bei Raumtemp. noch etwa 50% Ausgangsmaterial zurück. Nach der Zusammensetzung enthalten die Verbindungen pro Mol HPA (als zweiwertiges Anion) 2 Acylgruppen und 1 Mol Pyridin; die Bildung von I würde sich also folgendermaßen formulieren lassen:



Die chemischen Untersuchungen schlossen eine salzartige Bindung des Pyridins, außerdem eine C-Acylobindung aus, da letztere bei verwandten Verbindungen¹⁻³⁾ gegen alkalische Hydrolyse beständig ist. Andererseits konnte das Pyridin relativ leicht abspalten werden.

Spektroskopische Untersuchungen

Das UV-Spektrum von I in Chloroform oder Dioxan (Abb. 1) zeigt 3 Banden bei 235 nm ($E = 5 \times 10^4$), 268 nm ($E = 2,35 \times 10^4$) und 310—315 nm ($E = 1,02 \times 10^4$). Die wenig ausgeprägten Minima deuten auf starke Mesomerieinflüsse. Insgesamt liegt etwa ein Spektrum vom Typ der Isocumarine mit Sauerstofffunktion am C-3 vor⁴⁾.

Im IR-Spektrum von I (Abb. 2) sind im Bereich der Carbonylvalenzschwingung starke Banden bei $5,71 \mu$ und $6,02 \mu$. Erstere Bande findet man bei Isocumarinen, außerdem bei Enolbenzoaten⁴⁾ ⁵⁾. Die $6,02 \mu$ -Bande läßt sich als Carbonylschwingung eines N,N-disubstituiert. Carbonsäure-enamids identifizieren. Eine weitere mittelstarke Bande bei $6,10 \mu$ kann einer C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Das NMR-Spektrum von I weist Signale für 14 aromatische Protonen (Multipllett zwischen 7,1 und 8,25 ppm) auf, ferner ein infolge Spin-Spin-Kopplung aufgespaltenes Dublett bei 6,92 ppm für 2 Protonen, ein ebenfalls aufgespaltenes Dublett für 2 Protonen bei 4,96 ppm sowie ein Multipllett bei 4,67 ppm für ein Proton. Bei IV (Abb. 3) findet man außer Multipletts für 10 aromatische Protonen ein Dublett bei 6,84 ppm (2 Protonen), ein Dublett bei 4,88 ppm (2 Protonen), ein Multipllett bei 4,37 ppm (1 Proton), ferner 2 Signale bei 2,55 und 1,73 ppm (je 4 Protonen).

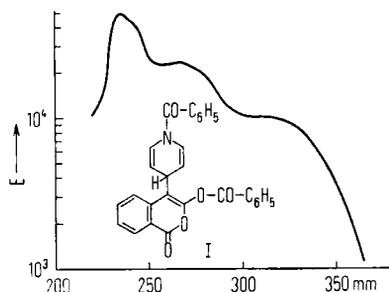


Abb. 1. UV-Spektrum von I in Dioxan

⁵⁾ S. M. McElvain und R. E. Starn, J. Amer. chem. Soc. 77, 4571 (1955).

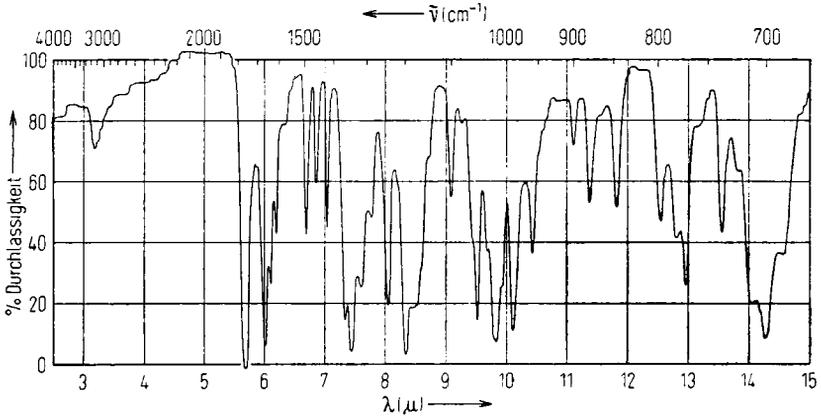


Abb. 2. IR-Spektrum von I in KBr

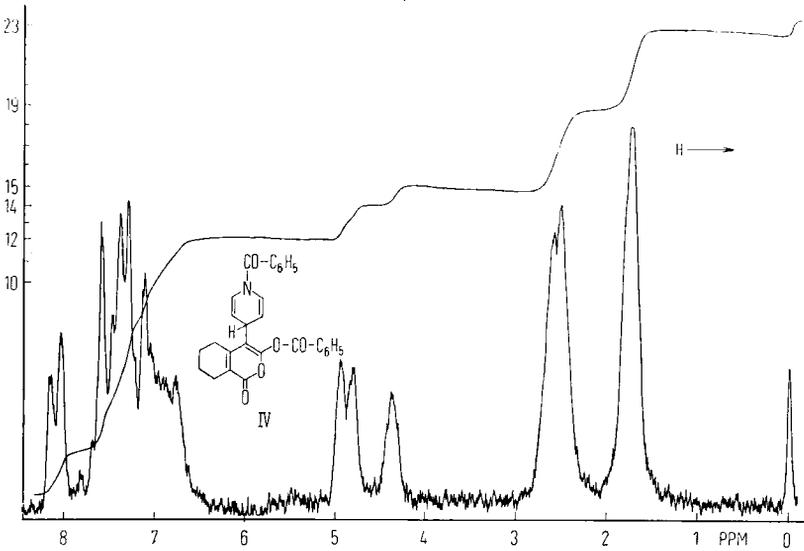
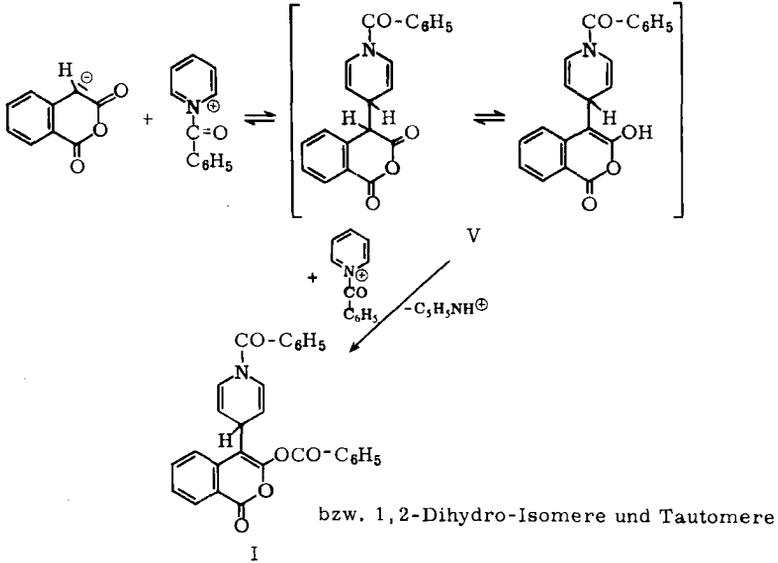


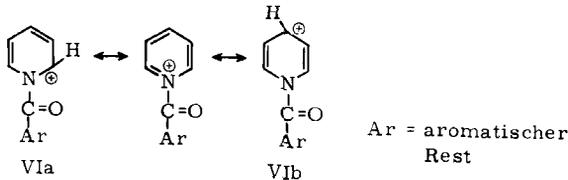
Abb. 3. 60 MHz-NMR-Spektrum von IV in CDCl_3 ($\text{Si}[\text{CH}_3]_4$ als innerer Standard)
Sweep-time 500 Sek.

Die chemischen und spektroskopischen Untersuchungen deuten sowohl auf einen Enolester von HPA (genauer: eines Enolbenzoats) als auch auf eine Dihydropyridingruppierung hin. Eine solche Verbindung kann entstehen, indem sich zunächst ein HPA-Carbanion an den heterocyclischen Ring eines Acylpyri-

diniumions anlagert und dann die Enolform des entstandenen Dihydropyridin-derivats verestert wird:



Das HPA-Carbanion kann sowohl am C-2 als auch am C-4 des Pyridinrings gebunden werden, da am Bindungszustand von Acylpyridiniumionen, speziell solchen mit Acylgruppen aromatischer Säuren, die beiden mesomeren Formen VIa und VIb beteiligt sind.

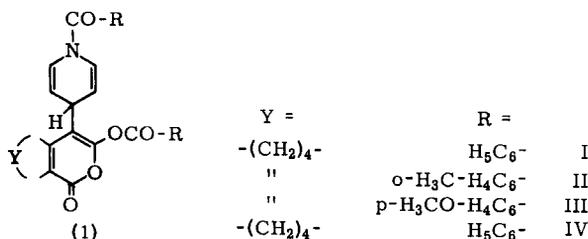


Das Carbanion wird sich vornehmlich am Ort größter Elektrophilie binden, d. h. am C-4⁶⁾, doch ist bei Pyridiniumionen der Unterschied im elektrophilen Charakter zwischen C-2 und C-4 nicht sehr groß, so daß für I die Formeln eines 1,2- und 1,4-Dihydropyridinderivats Ia bzw. Id sowie deren tautomere Formen Ib, Ic bzw. Ie zu diskutieren sind.

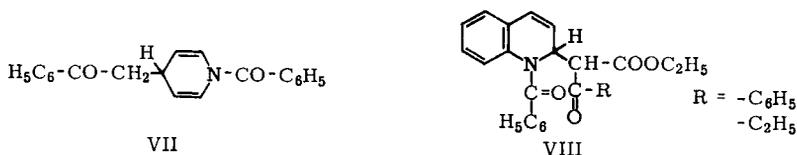
⁶⁾ A. Albert, Chemie der Heterocyclen, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 40.

diesem Falle dürfte bei 6,9 ppm auch nur ein Dublett für 1 Proton auftreten. Desgleichen lassen sich Ib und Ic ausscheiden, so daß für I die Strukturformel Id bewiesen ist.

Für II und III kann aus Analogiegründen eine entsprechende Struktur angenommen werden, vor allem auch, weil IV dieselbe 1,4-Dihydropyridin-Gruppierung besitzt wie I, trotz der unterschiedlichen Methylenacidität von THPA und HPA. I—IV lassen sich demnach durch die allgemeine Formel (1) wiedergeben:



Dihydropyridine wurden bei einer Acylierung von methylenaktiven Carbonylverbindungen mit Chloriden aromatischer Säuren in Gegenwart von Pyridin schon mehrfach beschrieben. *Claisen* und *Haase*¹¹⁾ erhielten aus Acetophenon mit Benzoylchlorid und Pyridin eine kristalline Verbindung, welche nach *v. E. Doering* und *McEwen*¹²⁾ die Struktur eines 1,4-Dihydropyridinderivates VII besitzt.



Bei Untersuchungen über den Mechanismus der O-Acylierung von β -Ketoestern erhielten *McEwen* und Mitarb.^{13) 14)} 1,2-Dihydrochinolinverbindungen VIII, die sich in inertem Solvens zu Enolestern der betr. β -Ketocarbonsäureester und Chinolin spalten ließen. Eine ähnliche Dihydrostruktur zeigen auch die sog. „*Reissert-Verbindungen*“¹⁵⁻¹⁷⁾.

¹¹⁾ *L. Claisen* und *E. Haase*, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3674 (1903).

¹²⁾ *W. v. E. Doering* und *W. E. McEwen*, J. Amer. chem. Soc. 73, 2104 (1951).

¹³⁾ *P. E. Wright* und *W. E. McEwen*, J. Amer. chem. Soc. 76, 4540 (1954).

¹⁴⁾ *R. L. Stutz*, *Ch. A. Reynolds* und *W. E. McEwen*, J. org. Chemistry 26, 1684 (1961).

¹⁵⁾ *A. Reissert*, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1610, 3415 (1905).

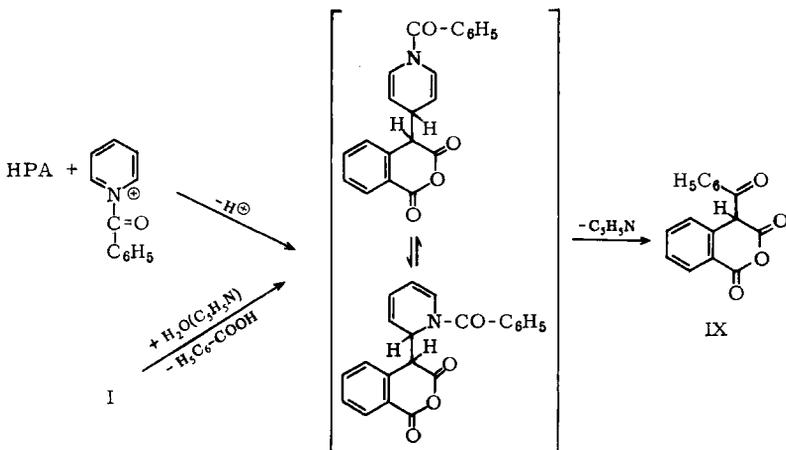
¹⁶⁾ *W. E. McEwen*, *R. H. Terss* und *J. W. Elliott*, J. Amer. chem. Soc. 74, 3605 (1952).

¹⁷⁾ *R. H. Terss* und *W. E. McEwen*, J. Amer. chem. Soc. 76, 580 (1954).

Auf Grund dieser Befunde sowie der Tatsache, daß bei der Darstellung von VII als Nebenprodukt das Enolbenzoat des Acetophenons gefunden wurde, schlugen *v. E. Doering* und *McEwen*¹²⁾, ferner *Wright* und *McEwen*¹³⁾ einen Mechanismus für die O-Acylierung von β -Ketoestern in Gegenwart von Pyridin vor, nach welchem primär 1,2-Dihydropyridinverbindungen mit einer Struktur ähnlich der von VIII entstehen, die sich in einer Art quasi-Sechsringsmechanismus zum betr. Enolester und Pyridin umlagern. 1,4-Dihydropyridine wie VII gehen diese Umlagerung jedoch nicht ein, sie können aber bei Gegenwart von Pyridin langsam in die entspr. 1,2-Dihydropyridinderivate umgelagert werden, aus denen nach dem oben genannten Mechanismus die Enolester entstehen. Die Autoren vertraten deshalb auch die Ansicht, daß eine O-Acylierung nur über 1,2-Dihydropyridinverbindungen erfolgen könne.

Die Struktur von I—IV und VII lehrt aber, daß die betr. Carbanionen bevorzugt am C-4 des Pyridinrings angreifen. Allerdings muß die Bindung zwischen C-4 des HPA-Restes und C-4 des Pyridinrings in den hypothetischen Primärprodukten bei der Bildung der (1), also z. B. in V, nur sehr schwach sein, denn es gelang nicht, durch Umsetzung von HPA mit 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin eine kristalline Verbindung V zu erhalten. Ließ man jedoch diese Reaktionslösung nach Vereinigung der Komponenten bei -20° einige Tage verschlossen bei Raumtemperatur stehen, so konnte in 15proz. Ausbeute 4-Benzoylhomophthalsäureanhydrid IX¹⁾ isoliert werden. IX wurde auch erhalten, wenn I zwecks selektiver Hydrolyse der Enolestergruppierung¹⁾ in Pyridinlösung bei Gegenwart von wenig Wasser einige Tage bei Raumtemperatur stehen blieb.

Es ist anzunehmen, daß sich in der Lösung des hypothetischen Zwischenprodukts V ein Gleichgewicht zwischen 1,2- und 1,4-Dihydropyridinverbindungen einstellen kann. Bei Raumtemp. erfolgt dann jedoch keine O-Acylierung, sondern eine C-Acylierung der enolisierbaren Carbonylverbindung, so daß die Möglichkeit besteht, daß



nicht nur die O-Acylierung, sondern auch die C-Acylierung methylenaktiver Di-carbonylverbindungen über die Zwischenstufe von Dihydropyridinen verläuft. Andererseits ist nicht ausgeschlossen, daß bei Raumtemperatur die C—C-Bindung zwischen Pyridinring und HPA-Rest so geschwächt wird, daß sich ein HPA-Anion ablösen und dann mit dem Pyridinstickstoff um die Acylgruppe in Konkurrenz treten kann.

Bei tiefer Temperatur und bei Anwesenheit eines Überschusses an Säurechlorid wird dagegen das primär entstehende (oder leichter angreifbare) 1,4-Dihydropyridin-Zwischenprodukt durch Enolesterbildung abgefangen und stabilisiert.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Chloroform oder Dioxan*) mit einem Zeiss-PMQ-II-Spektrophotometer aufgenommen. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgte in KBr mit einem Perkin-Elmer-Infracord-137**). Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen; Lösungsmittel: DCCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, bezogen auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si} = 0$, angegeben***).

1. 3-Benzoyloxy-4-(N-benzoyl-1,4-dihydropyridyl[4])-isocumarin (I)

4,86 g (0,03 Mol) HPA wurden unter Stickstoff¹⁾ in 35 ml abs. Pyridin gelöst und bei -20° unter Umschwenken eine Mischung von 10,5 g (0,075 Mol) Benzoylchlorid und 15 ml abs. Chloroform zugetropft. Nach beendetem Zusatz blieb die Reaktionsmischung noch 1 Std. bei -15 bis -20° stehen. Anschließend wurde sie in eine auf -15° abgekühlte Mischung von 50 ml Diäthyläther und 75 ml 50proz. Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, wobei rötliche Kristalle ausfielen, die abgesaugt, mit Natriumcarbonatlösung, verd. Schwefelsäure, Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 9,5 g (70,5% d. Th.).

Zum Umkristallisieren wurde das 12—13fache Vol. abs. Chloroform (125 ml) in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt. Nach Verdrängung der Luft durch die Lösungsmitteldämpfe wurden die Kristalle unter fortwährendem Sieden der Lösung eingetragen und nach beendeter Auflösung 60 ml siedendes abs. Aceton zugefügt; danach wurde das Gefäß verschlossen und beiseitegestellt. Beim Abkühlen fielen fast farblose Kristalle aus. Nach Wiederholung der Umkristallisierung: Farblose Prismen vom Schmp. $169-170^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (449,4)	Ber.: C 74,80	H 4,26	N 3,12
	Gef.: C 74,30	H 4,21	N 3,09

*) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung des Geräts bestens gedankt.

**) Der Autor ist dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel (Dir. Prof. Dr. R. Grewe) für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

***) Die NMR-Spektren wurden im Institut für Organische Chemie Kiel (Dir. Prof. Dr. R. Grewe) und im Kernresonanzlabor der Fa. BASF, Ludwigshafen, aufgenommen, wofür an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

2. 3-(2-Methyl-benzoyloxy)-4-(N-[2-methyl-benzoyl]-1,4-dihydropyridyl-[4])-isocumarin (II)

4,86 g (0,03 Mol) HPA wurden entspr. 1. in 30 ml abs. Pyridin gelöst und bei -20° in 20 Min. mit einer Mischung aus 14 g (0,09 Mol) 2-Methyl-benzoylchlorid und 10 ml abs. Chloroform versetzt. Nach 15 Min. Stehen bei -15° erfolgte die Aufarbeitung, wobei die Reaktionsmischung entspr. 1. in eine Mischung Chloroform/50proz. Schwefelsäure eingetragen wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumcarbonatlösung, verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. konzentriert. Der Rückstand wurde in abs. Diäthyläther aufgenommen. Aus der Lösung fielen im Kühlschrank 8,5 g rötlicher Kristalle (59% d. Th.) aus. Sie wurden entspr. 1. aus Chloroform/Aceton umkristallisiert (die Substanz ist in 5 Vol. Chloroform löslich), wobei fast farblose Kristalle vom Schmp. 134° (Zers.) erhalten wurden.

$C_{30}H_{23}NO_5$ (477,4)	Ber.: C 75,50	H 4,85	N 2,94
	Gef.: C 75,03	H 4,95	N 3,06

3. 3-(4-Methoxy-benzoyloxy)-4-(N-[4-methoxy-benzoyl]-1,4-dihydropyridyl[4])-isocumarin (III)

3,24 g (0,002 Mol) HPA wurden entspr. 1. in 20 ml abs. Pyridin gelöst und bei -20° in 15 Min. mit 9,6 g (0,06 Mol) 4-Methoxybenzoylchlorid versetzt. Nach weiteren 15 Min. in der Kälte erfolgte die Aufarbeitung durch Eintragen in Diäthyläther-Schwefelsäuremischung, Abfiltrieren der ausgefallenen Kristalle, Waschen und Trocknen entspr. 1. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton entspr. 1.: Gelbliche Kristalle vom Schmp. $158-160^{\circ}$ (Zers.).

$C_{30}H_{23}NO_7$ (509,4)	Ber.: C 70,70	H 4,55	N 2,76
	Gef.: C 70,88	H 4,67	N 3,06

4. 3-Benzoyloxy-4-(N-benzoyl-1,4-dihydropyridyl[4])-5,6,7,8-tetrahydroisocumarin (IV)

3,3 g (0,02 Mol) 5,6,7,8-Tetrahydro-homophthalsäureanhydrid wurden entspr. 1. in 25 ml abs. Pyridin gelöst und bei -20° in 15 Min. mit einer Mischung von 7,0 g (0,05 Mol) Benzoylchlorid und 10 ml abs. Chloroform versetzt. Nach 15 Min. Stehen bei -15° erfolgte die Aufarbeitung durch Eintragen in Diäthyläther-Schwefelsäuremischung, Absaugen der ausgefallenen Kristalle, Waschen und Trocknen entspr. 1. Ausbeute 7,4 g (82% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton entspr. 1.: Farblose Kristalle vom Schmp. $179-180^{\circ}$ (Zers.).

$C_{28}H_{23}NO_5$ (453,4)	Ber.: C 74,20	H 5,11	N 3,09
	Gef.: C 73,61	H 5,09	N 3,15

5. Hydrolyse von I

9,0 g (0,02 Mol) I wurden in Chloroform gelöst und mit 120 ml 0,5 n äthanol. KOH (0,06 Mol KOH) bis zum Verschwinden der zunächst gelben Färbung auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Konzentrieren dieser Lösung i. Vak. wurde der Rückstand mit Diäthyläther aufgenommen und die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt. Aus den wäßrigen Phasen fielen beim Ansäuern farblose Kristalle aus, die sich nach dem Trocknen in einen in Benzol schwer löslichen Anteil (aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 176° , identisch mit Homophthalsäure) und einen benzollöslichen Anteil trennen ließen. Letzterer bestand nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol aus farblosen Kristallen vom Schmp. $117-118^{\circ}$, in allen Eigenschaften identisch mit Benzoesäure. Die organische Phase wurde mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Phase ließ sich nach dem Alkalisieren Pyridin isolieren.

6. 4-Benzoyl-homophthalsäureanhydrid (IX)

4,86 g (0,03 Mol) HPA wurden entspr. 1. in 35 ml abs. Pyridin gelöst und bei -20° während 1 Std. mit einer Mischung von 4,0 g (0,028 Mol) Benzoylchlorid und 4 ml abs. Chloroform versetzt. Nach 1 Std. weiterem Stehen im Kältebad wird das verschlossene Gefäß 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung mit Chloroform/Schwefelsäure entspr. 1. und 2. lieferte als Rückstand der Chloroformphase eine kristalline Masse, die in abs. Diäthyläther aufgenommen und über Nacht auf -30° abgekühlt wurde. Die hierbei ausgefallenen gelben Kristalle, aus Aceton umkristallisiert, besaßen einen Schmp. von 131° (Mischschmp. mit authent. IX ohne Depr.). Ausbeute 1,2 g (15% d. Th.).

Anschrift: Doz. Dr. J. Schnekenburger, 23 Kiel, Gutenbergstr. 76.

[Ph 137]

Buchbesprechungen

Vitamine, Chemie und Biochemie. Band 1. Herausgeg. von *J. Fragner*, Format 16,7 × 24 cm, 890 Seiten, 48 Abb. und 117 Tab. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1964. Preis: Leinen DM 87,60.

Vom 2bändigen Gesamtwerk, dessen tschechische Originalausgabe aus dem Jahre 1961 stammt, liegt Band 1 in deutscher Fassung vor, Band 2 soll in Kürze erscheinen. Das umfangreiche Werk stellt eine Gemeinschaftsarbeit von 26 Wissenschaftlern verschiedener Prager Forschungsinstitute dar. Bei der von *Liebster*, Prag, durchgeführten Übersetzung, die als sehr gut bezeichnet werden kann, wurde die Originalfassung auf den Stand von 1962 gebracht.

Im allgemeinen Teil, der etwa 20% des Umfanges von Band 1 ausmacht, wird die historische Entwicklung kurz skizziert, ferner werden die biochemischen Funktionen der Vitamine, ihr Vorkommen und die allgemeine Analytik behandelt. Auch auf Fragen der Biogenese und der Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung wird kurz eingegangen.

Der spezielle Teil enthält Kapitel über die Vitamine A, C, D, p-Aminobenzoesäure, Flavonoide, Biotin, Cholin und essentielle Fettsäuren. Die übrigen Vitamingruppen folgen in Band 2. Die Abhandlung der Vitamine erfolgt in alphabetischer Reihenfolge, allerdings etwas willkürlich, denn man findet z. B. Vitamin A unter „Vitamin-A-Gruppe“ nicht unter „Retinol“, während andererseits die „Vitamin-E-Gruppe“ in Band 2 unter „Tocopherole“ eingereiht wird. Der Begriff „Vitamin“ ist sehr weit gefaßt wie u. a. die Aufnahme von Abschnitten über Cholin und essentielle Fettsäuren zeigt, denen nach heutiger Ansicht nicht mehr Vitamincharakter zukommt als z. B. den exogenen Aminosäuren. Die einzelnen Kapitel enthalten nach historischer Einleitung Angaben über die Nomenklatur, Konstitution, Isolierung, Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften, chemische und biologische Nachweis- und Bestimmungsmethoden, Vorkommen, Bedarf, Biogenese, Stoffwechsel, Rolle in biochemischen Systemen und die Anwendung in Medizin, Lebensmittelindustrie und Landwirtschaft. Zahlreiche Literaturangaben und Patentverzeichnisse sind vorhanden. Im allgemeinen findet die 1960 von der IUPAC empfohlene Nomenklatur Verwendung.