

2. Bei der Polymerisation des Acetaldehyds unter den oben angegebenen Bedingungen bilden sich trimere Formen, die ihrer Struktur nach dem Paraldehyd gleichen; sie sind die Produkte eines allmählichen Ersatzes des in letzterem enthaltenen Sauerstoffs durch Schwefel.

Aufzuklären bleibt noch, ob der Schwefelwasserstoff mit fertigem Paraldehyd reagiert, oder ob die Thio-triacetaldehyde sich aus monomerem Thio-acetaldehyd und Aldehyd bilden.

124. Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews: Über 9-Methylen-, 9-Methyl- und 9,9-Dimethyl-anthron.

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 25. Februar 1926.)

Das Verhalten eines Anthron-Derivates bei der Reduktion wird durch das Vorhandensein von Substituenten wesentlich beeinflusst; dies kommt in der gleichzeitigen Bildung bzw. Nicht-Bildung von Pinakonen zum Ausdruck¹⁾. Versuche, die in der letzten Zeit mit dem 9-Methylen-, 9-Methyl- und 9,9-Dimethyl-anthron ausgeführt worden sind, haben nun gelehrt, daß jede einzelne dieser drei Verbindungen sich bei der Reduktion anders verhält.

9-Methylen-anthron (I)

wurde nach K. H. Meyer²⁾ durch Enolisieren von Anthron mittels Natronlauge und darauf folgende Kondensation mit Formaldehyd dargestellt. Diese Darstellungsmethode läßt sich jedoch wesentlich dadurch verbessern, daß man das Ätznatron durch Piperidin ersetzt; ganz ausgezeichnete Resultate ergibt die folgende Arbeitsweise: 20 g Anthron werden mit 100 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dann werden zu der kochenden Flüssigkeit etwa 0.5 ccm Piperidin und hiernach im Verlaufe von etwa 5 Min. 25 ccm einer 40-proz. wäßrigen Formaldehyd-Lösung hinzugegeben. Das Anthron geht hierbei rasch in Lösung, während die Methylenverbindung sich bereits aus der kochenden Lösung auszuschcheiden beginnt. Bereits in etwa 10 Min. ist die Reaktion völlig zu Ende gegangen. Das Rohprodukt (18 g) wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit gesammelt; es schmilzt bei 147–149⁰ und ist für die meisten Zwecke bereits rein genug.

9,10-Dihydro-[α , β -di-(anthracyl-9)-äthan] (II).

Ein inniges Gemisch von 18 g Methylen-anthron und 70 g Zinkstaub wurde mit 200 ccm konz. Ammoniak ($d = 0.880$), die mit 200 ccm Wasser verdünnt waren, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene feste Produkt wurde mit Wasser ammoniak-frei gewaschen und dann zwecks Entfernung der Zinkstaub-Reste mit Salzsäure digeriert. Der hierbei hinterbliebene Rückstand wurde aus Pyridin und dann aus Xylol umkrystallisiert. Er bildete hiernach schwach gelbe Nadeln, die bei 308⁰ schmolzen und deren Lösungen eine violette Fluoreszenz zeigten.

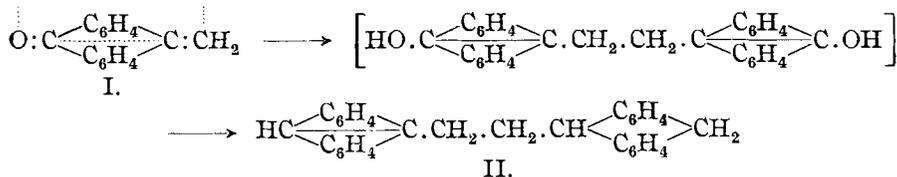
0.1656 g Sbst.: 0.5704 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₃₀H₂₄. Ber. C 93.7, H 6.25. Gef. C 93.9, H 6.16.

¹⁾ Barnett und Mitarbeiter, Soc. **123**, 380, 2549, 2631 [1923]; B. **57**, 1775 [1924]; Matthews, Soc. **129**, 236 [1926].

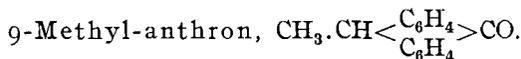
²⁾ A. **420**, 135 [1920].

Das Entstehen dieser Verbindung legt die Ausdehnung der Thieleschen Konjugationstheorie nahe, da hier beim 9-Methylen-anthron eine „Transannular-Konjugation“ quer über das Ringsystem hinweg vorhanden ist, bei welcher freie Partialvalenzen am Carbonyl-Sauerstoffatom und am Methylen-Kohlenstoffatom übrigbleiben. Das Methylen-anthron verhält sich dementsprechend bei der Reduktion in ähnlicher Weise wie ein α , β -unge-sättigtes Keton³⁾:



Wir hoffen, später Gelegenheit zu finden, diese Theorie der „transannularen Konjugation“ noch weiter auszubauen, im besonderen unter Bezugnahme auf die Struktur der aromatischen Ringsysteme.

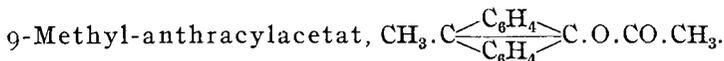
Die Reduktion des Methylen-anthrone mit Zink und Salzsäure in Eisessig-Lösung führte ausschließlich zu einem Produkt, das innerhalb sehr weiten Grenzen schmolz, und aus welchem keine reine Substanz isoliert werden konnte, da es nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Allen Versuchen, aus dem Methylen-anthron ein Methyl-anthracen zu gewinnen, blieb der Erfolg versagt.



22 g Methylanthracyl-methyläther (III) wurden am Rückflußkühler 2 Stdn. mit 150 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 1 l Eiswasser eingegossen, wobei sich das Anthron gewöhnlich in fester Form ausschied. Der Niederschlag wurde gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. In einigen Fällen, in welchen das Anthron als Öl ausgefallen war, wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht mit Soda bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Als der Äther dann durch Abdestillieren entfernt wurde, blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator fest wurde. Die Reinigung des so gewonnenen Produktes ließ sich am besten durch Umlösen aus wasserhaltigem Methylalkohol erreichen, aus welchem sich das Anthron in gelblichen Nadeln abschied, die bei 65° schmolzen.

0.2021 g Sbst.: 0.6402 g CO₂, 0.1074 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.5, H 5.77. Gef. C 86.4, H 5.94.



5 g 9-Methyl-anthron wurden auf dem Wasserbade 1 Stde. mit 25 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig Wasser hinzugesetzt, der sich hierbei ausscheidende feste Stoff pyridin-frei gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildete dann gelbliche Nadeln vom Schmp. 167°.

³⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch, 2. Aufl., Bd. I, Tl. I, S. 1015.

9.9'-Dimethyl-9.10-dihydro-dianthracyl (IV).

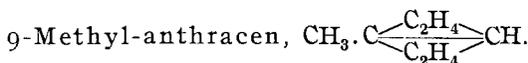
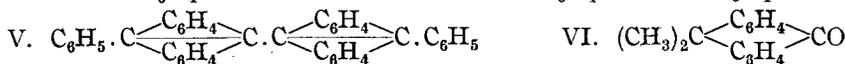
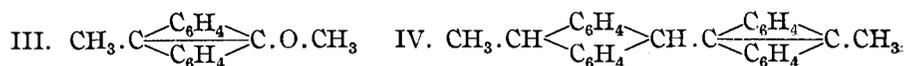
10 g 9-Methyl-anthron wurden am Rückflußkühler mit 100 ccm Eisessig erhitzt und dann innerhalb 1 Stde. in kleinen Anteilen 10 g Zinkstaub und 10 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Hierbei begann fast sofort aus der noch kochenden Lösung die Abscheidung von Krystallen, welche nach dem Abkühlen gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Auf diesem Wege wurde das Produkt in Form eines gelben krystallinischen Pulvers erhalten, das auch bei 300° noch nicht schmolz.

0.1646 g Sbst.: 0.5646 g CO₂, 0.0937 g H₂O.

C₃₀H₂₄. Ber. C 93.8, H 6.25. Gef. C 93.6, H 6.33.

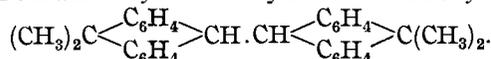
Als wir zu den Essigsäure-Mutterlaugen von der obigen Darstellung Wasser hinzusetzten, ergab sich ein gelber Sirup, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Beim Behandeln mit einer siedenden alkohol. Lösung von Pikrinsäure verwandelte er sich in ein tiefvioletttes Pikrat, das für sich, wie auch nach dem Zumischen von 9-Methyl-anthracen-Pikrat, bei 138° flüssig wurde.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß die Reduktion beim 9-Methyl-anthracen mit Zink und Salzsäure weiter geht als beim 9-Phenyl-anthracen, bei welchem sie nur zum 9.9'-Diphenyl-dianthracyl (V) führt⁴⁾.



5 g 9-Methyl-anthron wurden durch 6-stdg. Erwärmen mit 15 g Zinkstaub, 75 ccm konz. Ammoniak ($d = 0.880$) und 25 ccm Wasser reduziert, wobei nach Ablauf der ersten 5 Stdn. 20 ccm einer 10-proz. Natronlauge hinzugefügt wurden. Der hiernach durch Zusetzen von Wasser ausgefallte feste Körper wurde mehrmals mit kochendem Alkohol (insgesamt 250 ccm) extrahiert und dann zu den vereinigten Filtraten ein wenig Salzsäure hinzugegeben. Beim Erkalten schieden sich dann 3.4 g reinen 9-Methyl-anthracens ab.

Tetramethyl-tetrahydrodianthracyl,



Eine Lösung von 10 g 9.9-Dimethyl-anthron (VI) in 100 ccm Eisessig wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann in kleinen Anteilen abwechselnd mit insgesamt 10 g Zinkstaub und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Der sich bereits aus der noch siedenden Lösung abscheidende feste Körper wurde nach dem Abkühlen gesammelt und zweimal aus Toluol, sowie schließlich aus etwas Salzsäure enthaltendem Amylalkohol umkrystallisiert. Letzteres war nötig, um Zinksalze zu entfernen, die sehr hartnäckig zurückgehalten wurden. So resultierte schließlich ein Produkt, das ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 315° bildete.

0.1971 g Sbst.: 0.6730 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₃₂H₃₀. Ber. C 92.9, H 7.24. Gef. C 93.1, H 7.11.

⁴⁾ Barnett und Cook, Soc. 123, 2639 [1923].

Die von Kehrman, Monier und Ramm⁵⁾ bei der Reduktion von 9.9-Diäthyl-anthron mit Zink und Essigsäure gewonnene Substanz ist wahrscheinlich das entsprechende Tetraäthyl-tetrahydrodianthracyl gewesen und nicht, wie die Genannten annahmen, das 9.9-Diäthyl-dihydro-anthracen. Denn letzterer Kohlenwasserstoff, der schon früher von Goldmann⁶⁾ beschrieben wurde, schmilzt bei 48–50° in Übereinstimmung mit den tiefen Schmelzpunkten, die alle diese unymmetrischen Dialkyl-dihydro-anthracene aufweisen.

Der eine von uns (M. A. Matthews) möchte auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research seinen Dank für eine Beihilfe aussprechen, die ihn in den Stand setzte, an dieser Untersuchung teilzunehmen.

Sir John Cass Technical Institute, Department of Chemistry, London.

125. H. v. Euler und K. Josephson:

Zur Bezeichnung der enzymatischen Aktivität von enzym-haltigen Präparaten, Enzym-Lösungen und lebenden Zellen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 1. März 1926.)

Das Bestreben, eine möglichst vollständige Einheitlichkeit der Bezeichnungsweise für die enzymatische Wirksamkeit von enzym-haltigen Präparaten und Lösungen zu erreichen, hat den Vorschlag veranlaßt, die Aktivität solcher Präparate und Lösungen durch einen der folgenden Ausdrücke zu charakterisieren¹⁾:

$$X_1f = k/(g \text{ Enzympräparat}) \dots \dots \dots (1);$$

$$X_2f = (k \times g \text{ Substrat})/(g \text{ Enzympräparat}) \dots \dots (2).$$

In diesen Formeln soll k einen für jede Enzym-Reaktion in zweckmäßiger Weise zu wählenden Reaktionskoeffizienten darstellen, durch welchen sich die Geschwindigkeit der Reaktion ausdrücken läßt. In vielen Fällen läßt sich dabei der gewöhnliche, für monomolekulare Reaktionen gültige Reaktionskoeffizient

$$k = 1/t \cdot \log (a/a-x)$$

benutzen.

g Enzympräparat bedeutet die in Gramm auszudrückende Menge des bei der Bestimmung von k benutzten Enzym-Präparates bzw. das Trockengewicht der zur Verwendung gekommenen Enzym-Lösung.

Von den beiden Ausdrücken (1) und (2) ist der erste zu wählen bei solchen Enzym-Reaktionen bzw. bei Untersuchung von solchen Substrat-Konzentrationen (bei Verwendung verdünnter Lösungen bzw. bei schwacher Affinität zwischen Enzym und Substrat), bei welchen der Reaktionskoeffizient k unabhängig von der Konzentration des Substrates gesetzt werden kann. Der zweite Ausdruck ist dagegen zu wählen bei solchen Enzym-Reaktionen bzw. bei Untersuchung von solchen Substrat-Konzentrationen, wo das Produkt Reaktionskoeffizient mal Substrat-Menge eine wenigstens angenähert kon-

⁵⁾ B. 56, 169 [1923]. ⁶⁾ B. 21, 1182 [1888].

¹⁾ Euler und Josephson, B. 56, 1749 [1923].