

**257. Heinz Ohle und Johanna Neuscheller:
Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, I.: Der
Abbau der β -Diaceton-fructose-schwefelsäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 11. März 1929; eingegangen am 12. April 1929.)

Der von Neuberg in seinem Gärungsschema geforderte Zerfall des Hexose-Moleküls in 2 Mol. Methyl-glyoxal ist bisher ohne eine rein chemische Analogie. Zwar hat Fischler¹⁾ gezeigt, daß Glucose und Fructose unter bestimmten Bedingungen Methyl-glyoxal liefern, jedoch sind hier die Ausbeuten so gering, daß man diese Reaktion nicht mit den Vorgängen der alkoholischen Gärung vergleichen kann. Daß es sich bei der biochemischen Zerlegung des Hexose-Moleküls in Verbindungen der 3-Kohlenstoff-Reihe überhaupt nicht um einen einfachen chemischen Vorgang handelt, sondern um eine ganze Reihe über verschiedene Zwischenstufen verlaufender, ineinander geschachtelter Reaktionen, darauf lassen die Beobachtungen schließen, die man bei der Vergärung mit Trockenhefen oder Macerationssäften gemacht hat, also unter Bedingungen, die eine Störung des dynamischen Gleichgewichts der ineinander greifenden Prozesses mit sich bringen.

Da es uns nicht zweckmäßig erschien, die Klärung dieser Frage von der biochemischen Seite aus in Angriff zu nehmen, zumal das Problem in dieser Richtung von verschiedenen anderen Forschern intensiv bearbeitet wird, versuchten wir, durch rein chemische Modellversuche einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Spaltung zu gewinnen. Wir gingen dabei von dem Gesichtspunkt aus, daß auch in der ersten Etappe der alkoholischen Gärung die grundlegende Reaktion ein irgendwie gekoppelter Oxydations-Reduktions-Vorgang ist, ebenso wie in den letzten Etappen die Cannizzarische Reaktion nachgewiesenermaßen eine entscheidende Rolle spielt. Die wichtigste Veränderung, die das Hexose-Molekül erleidet, wäre also in einer Dehydrierung zu erblicken, derart daß eine Carbinol-Gruppe in eine Carbonyl-Gruppe übergeht, während der dadurch verfügbar werdende Wasserstoff von irgendeiner leicht reduzierbaren Substanz aufgenommen wird. Als Wasserstoff-Akzeptoren kommen vor allen Dingen die bei der Aufspaltung des Hexose-Moleküls entstehenden Verbindungen, wie Dioxy-aceton, Methyl-glyoxal, Brenztraubensäure oder Acetaldehyd, in Frage. Wir nehmen also an, daß der Zucker bzw. Phosphorsäure-Ester desselben erst dehydriert werden müssen, um genügend reaktionsfähige Stoffe zu geben, die glatt zwischen den C-Atomen 3 und 4 auseinander brechen. Wenn diese Auffassung richtig ist, so müssen sich Oxydationsprodukte der Glucose und Fructose auffinden lassen, die schon unter sehr milden Bedingungen in Verbindungen der 3-Kohlenstoff-Reihe oder noch einfachere Spaltstücke zerfallen.

Da nun normalerweise sämtliche Oxydationsmittel die Glucose an der Aldehydgruppe und die Fructose unter Aufspaltung zwischen den Kohlenstoff-Atomen 1 und 2 bzw. 2 und 3 am leichtesten angreifen, so kann die Oxydation der freien Zucker hier nicht zum Ziel führen. Damit die Hydrierung

¹⁾ vergl. Ztschr. physiol. Chem. **157**, 1 [1926], **165**, 53 [1927].

an einer anderen Stelle im Molekül stattfinden kann, muß also der Zucker vorher in bestimmter Weise umgeformt werden, so daß das reduzierende System geschützt ist.

Wir haben daher nach möglichst geschützten Derivaten der Glucose und Fructose gesucht und ihr Verhalten bei der Oxydation studiert. Wir begannen mit der Diaceton-glucose (III) und der α -Diaceton-fructose (IV.). Es gelang indessen nicht, die Oxydation so zu leiten, daß sie auf die Umwandlung der sekundären Carbinol-Gruppe 3 in eine Carbonyl-Gruppe beschränkt blieb. Vielmehr wird sofort das Molekül fast vollständig zertrümmert. Wir konnten nur minimale Mengen eines optisch aktiven Abbauproduktes isolieren, welches außerdem so ungünstige Eigenschaften besaß, daß eine weitere Bearbeitung der auch chemisch leicht veränderlichen Substanz unmöglich war²⁾. Im Gegensatz zu diesen beiden Diaceton-Zuckern läßt sich die β -Diaceton-fructose (I) glatt zu einer Diaceton-2-ketogluconsäure (II)³⁾ oxydieren, deren aceton-freie Muttersubstanz zwar sehr leicht veränderlich ist, jedoch als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung keine Rolle spielt.

Wir haben uns nun weiterhin die Frage vorgelegt: Wo wird das Oxydationsmittel angreifen, wenn die freie OH-Gruppe der β -Diaceton-fructose verschlossen ist? Zur Blockierung dieses Hydroxyls wählten wir den Schwefelsäure-Rest, um wasser-lösliche Substanzen zu erhalten. Phosphorsäure wäre natürlich im Hinblick auf den Vergleich mit biochemischen Reaktionen zweckmäßiger gewesen, jedoch hielt uns davon der Umstand ab, daß die experimentelle Bearbeitung der Phosphorsäure-ester erheblich größere Schwierigkeiten bereitet als die der entsprechenden Schwefelsäure-Verbindungen, was für die erstmalige Durchführung derartig komplizierter Reaktionen von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Oxydation des β -diaceton-fructose-schwefelsauren Kaliums (V) wurde mit Kaliumpermanganat bei 100° ausgeführt, da das Salz bei Zimmer-Temperatur nur sehr langsam angegriffen wird. Beschränkt man die Menge des Oxydationsmittels derart, daß nur 2 Atome aktiver Sauerstoff zur Wirkung kommen, so verläuft die Oxydation ohne erhebliche Abspaltung von SO₄-Ionen. Das läßt darauf schließen, daß der Angriff nicht wie bei der β -Diaceton-fructose am C-Atom 1 stattfindet, denn das danach zu erwartende Kaliumsalz des gemischten Anhydrides aus Diaceton-2-ketogluconsäure und Schwefelsäure müßte unter den innegehaltenen Reaktionsbedingungen restlos zu den Komponenten aufgespalten werden. Das Oxydationsmittel muß also an einer anderen Stelle des Moleküls angreifen.

Unter den oben genannten Bedingungen bleibt ein großer Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen. Daraus folgt, daß die Umsetzung komplizierterer Natur ist. Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, haben wir gleiche Mengen des β -diaceton-fructose-schwefelsauren Kaliums mit steigenden Mengen Permanganat oxydiert und die optische Drehung der anfallenden Lösungen untersucht. Die Resultate sind in Figur 1 graphisch dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Oxydation über ein rechtsdrehendes Zwischenprodukt verläuft, dessen maximale Bildung bei Anwendung von etwa 6 Atomen Sauerstoff erreicht wird.

²⁾ Experimentell bearbeitet von Hrn. Kurt Vogl. Bisher unveröffentlicht.

³⁾ vergl. B. 58, 2577 [1925], 60, 1159 [1927].

Unter diesen Bedingungen ist die Abspaltung von Schwefelsäure nicht mehr geringfügig. Sie bildet sich offenbar nur aus demjenigen Anteil des Ausgangsmaterials, der vollständig bis zur Kohlensäure und Schwefelsäure durchoxydiert wird, und der etwa 15% desselben beträgt. Etwa ebensoviel β -diaceton-fructose-schwefelsaures Kalium wird unverändert zurückgewonnen. Oxalsäure entsteht nicht. Ein wesentlich größerer Anteil — etwa $\frac{1}{3}$ des Ausgangsmaterials — wird zu 4 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. glykolsäure-schwefelsaurem Kalium, $\text{COOK} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, abgebaut. Der Rest geht in das rechtsdrehende Zwischenprodukt über.

Die Analyse desselben ergab, daß das Verhältnis S:C den Wert 1:9 hat. Daraus folgt, daß eine Isopropyliden-Gruppe aboxydiert, aber das Kohlenstoffskelett des Zuckers nicht zerstört worden ist. Da die Substanz Fehlingsche Lösung nicht reduzierte, jedoch bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren ein reduzierendes Produkt lieferte, muß die in 2.3-Stellung befindliche Isopropyliden-Gruppe intakt geblieben sein.

Die Analyse ergab weiterhin die bemerkenswerte Tatsache, daß die Substanz in ihrem Molekül auf 1 Atom Schwefel 3 Atome Kalium enthält. Da die wäßrige Lösung des Salzes gegen Lackmus völlig neutral reagiert, müssen also 2 Carboxyl-Gruppen entstanden sein. Eine Dicarbonsäure läßt sich aber nicht durch einfache Oxydation aus unserm β -diaceton-fructose-schwefelsauren Kalium herleiten, da, wie bereits oben ausgeführt, die durch den Schwefelsäure-Rest geschützte primäre Carbinol-Gruppe während der Oxydation intakt bleibt. Die zweite Carboxyl-Gruppe kann daher ihre Entstehung nur einer Umlagerung verdanken, die zu einem Molekül mit verzweigter Kohlenstoffkette führt.

Man kann sich daher von dem Verlauf der Oxydation folgende Vorstellungen machen: Zunächst wird die 6-ständige CH_2 -Gruppe in eine CO-Gruppe umgewandelt und das entstehende Kaliumsalz des Schwefelsäure-halbesters des Diaceton-fructuronsäure-lactons (VI) durch das aus dem KMnO_4 stammende Alkali zum Kaliumsalz der entsprechenden Carbonsäure (VII) hydrolysiert. Dieses vermag aber den in 5.6-Stellung befindlichen Aceton-Rest nicht mehr festzuhalten, und wird daher zu dem Monoaceton-Derivat VIII aufgespalten. Hier werden nun dem Kaliumpermanganat zwei neue Angriffspunkte geboten. Die weitere Oxydation kann mithin zu der Mono-keto-säure IX oder weiterhin zu der Di-keto-säure XIII führen. In einem von diesen beiden Stadien findet die Umlagerung statt. IX kann nach dem Schema der Saccharinsäure-Umlagerung

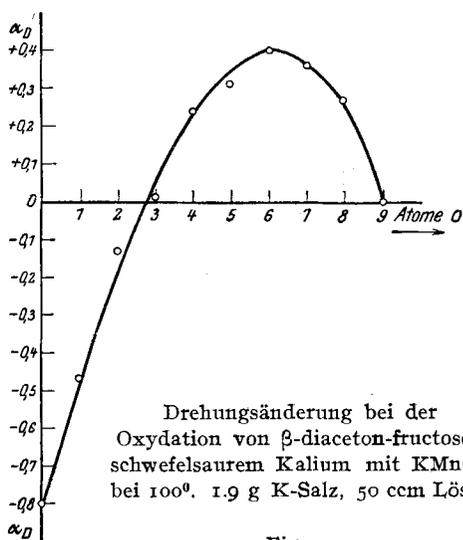
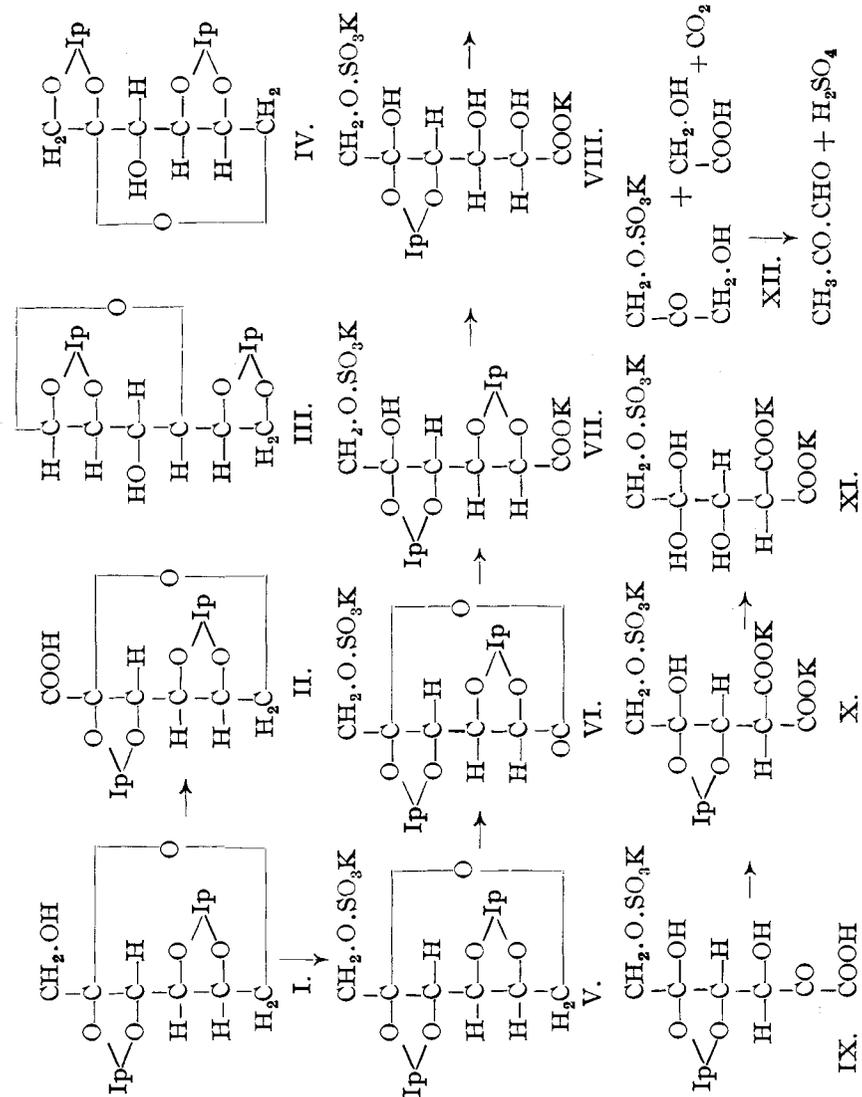


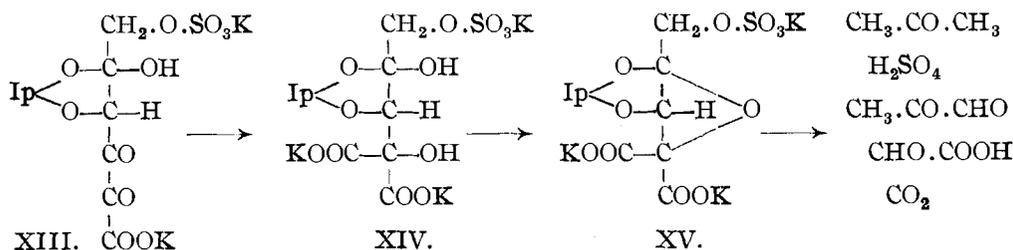
Fig. 1.

in das Trikaliumsalz X übergehen, XIII eine Benzilsäure-Umlagerung erleiden, die zu dem Trikaliumsalz XIV führen müßte. Diese Verbindung könnte unter Wasser-Abspaltung das Lactol XV ergeben. X und XV unterscheiden sich lediglich um 2 Wasserstoffatome. Durch die Analyse ist daher eine Auswahl zwischen diesen beiden Formeln nicht möglich.



Die Klärung dieser Frage gelang durch die Hydrolyse unseres Trikaliumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege die aceton-freie Muttersubstanz gewinnen zu können, erfüllte sich nicht. Gleichzeitig mit dem Aceton wird auch Schwefelsäure abgespalten. Aber auch damit sind die Veränderungen, die unser Trikaliumsalz unter

dem Einfluß der Mineralsäure erleidet, noch nicht erschöpft. Vielmehr tritt völliger Zerfall des Moleküls unter Auflösung von C—C-Bindungen ein. Außer Aceton und Schwefelsäure treten als Spaltprodukte



auf: Methyl-glyoxal, Glykolsäure und Kohlensäure. Danach muß unserem Trikaliumsalz Formel X zukommen, denn XV müßte bei der Hydrolyse statt Glykolsäure Glyoxylsäure liefern. Diese Substanz wäre also aufzufassen als das Trikaliumsalz des Schwefelsäure-halbesters eines Isopropyliden-Derivates, das sich von der Hydrat-Form der Dioxy-acetonyl-malonsäure ableitet.

Nimmt man die Zersetzung dieses Salzes mit $n/1$ -Salzsäure bei 100° vor, so beträgt die Ausbeute an Methyl-glyoxal, welches als Bis-semicarbazon zur Abscheidung gebracht wurde, 75–80% d. Th. Läßt man dagegen die Spaltung bei Brutraum-Temperatur vor sich gehen und unterbricht die Reaktion, sobald die Flüssigkeit optisch inaktiv geworden ist, so erhält man wesentlich geringere Ausbeuten, im allgemeinen ca. 30% d. Th. Wir nehmen daher an, daß das Molekül unseres Trikaliumsalzes nach Abtrennung des Acetons in der Weise zerfällt, daß zuerst der Schwefelsäure-ester des Dioxy-acetons (XII) entsteht, und erst dieser durch Abspaltung von Schwefelsäure in Methyl-glyoxal übergeht. Dieser Reaktions-Mechanismus legt die Vermutung nahe, daß eine wesentliche Bedingung für den Eintritt des Zerfalles der Dioxy-acetonyl-malonsäure die Veresterung mit einer starken Säure, also z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, ist.

Wir haben in unserem Trikaliumsalz also zum ersten Male ein Umwandlungsprodukt der Fructose in der Hand, das unter relativ milden Bedingungen und ohne Mitwirkung von Fermenten glatt nach dem Schema der zweiten Vergärungsform von Neuberg zerfällt, d. h. also in eine Verbindung der 3-Kohlenstoff-Reihe, in eine Verbindung der 2-Kohlenstoff-Reihe und in Kohlensäure. Damit haben wir also eine Schlußfolgerung unserer in der Einleitung skizzierten Arbeits-Hypothese verifiziert. Wir glauben daher, daß auch der biochemische Zucker-Abbau auf Wegen verläuft, die den hier eingeschlagenen im Prinzip ähnlich sind⁴⁾.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank für die Bereitstellung der Geldmittel zur Durchführung dieser Arbeit aus.

⁴⁾ Der Raumangel verbietet uns, hier darauf einzugehen, wie wir uns im einzelnen den Ablauf der Reaktion bei der alkoholischen Gärung vorstellen. Wir begnügen uns mit einem Hinweis auf die Dissertation von Frau Johanna Othmar-Neuscheller, Berlin.

Beschreibung der Versuche.

Salze der β -Diaceton-fructose-schwefelsäure.

Die Darstellung der β -Diaceton-fructose-schwefelsäure erfolgt in bekannter Weise durch Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf β -Diaceton-fructose in Gegenwart von Pyridin. Da das Pyridin-Salz der Säure offenbar keine große Neigung zur Krystallisation zeigt, jedenfalls nicht in Gegenwart von Pyridin und seinen Salzen, haben wir das Reaktionsgemisch sofort in die Kalium- bzw. Natriumsalze übergeführt, die beide günstige Löslichkeits-Eigenschaften und gutes Krystallisationsvermögen aufweisen. Beide Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, lassen sich aber aus Alkoholen ohne große Verluste umkrystallisieren. Die spezif. Drehung ist für beide Salze nahezu gleich groß, liegt aber erheblich unter der Drehung der Muttersubstanz. Es wurde gefunden: für das Kaliumsalz $[\alpha]_D^{20} = -21.91^0$ ($c = 3.657$), für das Natriumsalz $= -22.53^0$ ($c = 5.06$). Beide Salze besitzen keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Das Natriumsalz beginnt bei ca. 200^0 , das Kaliumsalz bei ca. 210^0 unter Verkohlung zusammenzufallen und sich allmählich zu verflüssigen. Das Kaliumsalz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das jedoch schon bei ca. 40^0 langsam abgegeben wird.

0.2026 g Kaliumsalz, luft-trocken, verlieren im Vakuum bei 100^0 über P_2O_5 0.0034 g. — 0.1992 g K-Salz, luft-trocken: 0.2731 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.2235 g K-Salz, getrocknet: 0.1413 g $BaSO_4$. — 0.2513 g K-Salz getrocknet: 0.0569 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_{19}O_9SK + \frac{1}{2} H_2O$ (387.3). Ber. C 37.18, H 4.95, S 8.28, K 10.09, H_2O 2.33.

$C_{12}H_{19}O_9SK$ (378.3). Ber. C 38.06, H 5.06, S 8.48, K 10.31.

Gef. „ 37.39, „ 5.01, „ 8.68, „ 10.16, H_2O 1.70.

0.1577 g Na-Salz, getrocknet: 0.2304 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.2045 g Na-Salz, getrocknet: 0.0388 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_{19}O_9SNa$ (362.2). Ber. C 39.75, H 5.29, Na 6.35. Gef. C 39.84, H 5.60, Na 6.14.

Oxydation des β -diaceton-fructose-schwefelsauren Kaliums.

Oxydiert man in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$, so werden auch bei Zimmer-Temperatur und Anwendung von 2 Atomen O erhebliche Mengen Schwefelsäure abgespalten. In neutraler wäßriger Lösung dagegen bleibt die Abspaltung von Sulfat auch bei 100^0 und 2 Atomen O geringfügig, steigt aber mit zunehmender $KMnO_4$ -Menge. Um die neutrale Reaktion auch während der Oxydation zu gewährleisten, wurden die ersten Versuche in Gegenwart von $MgCl_2$ durchgeführt. Doch ist, wie sich später herausstellte, der Zusatz dieses Salzes nicht notwendig.

Schwierigkeiten bereitete die Trennung des Kaliumsalzes des Glykolsäure-schwefelsäure-halbesters von unserem rechtsdrehenden Kaliumsalz. Erstens zeigen beide Salze annähernd die gleichen Löslichkeiten, und zweitens hat unser Trikaliumsalz die unangenehme Eigenschaft, leicht in sirupöser Form oder in feinen, sehr hygroskopischen Flocken auszufallen und dabei viel Verunreinigungen mitzureißen. Die Gewinnung ausgeprägter Krystalle ist von dem Wasser-Gehalt der Lösungen und im übrigen von der Geduld des Experimentators abhängig. Aber auch gut ausgebildete Krystalle geben keine Gewähr für die Reinheit des Trikaliumsalzes. Die Abtrennung und Isolierung erfolgte schließlich durch wiederholte fraktionierte Fällung der wäßrigen Lösung mit Methylalkohol, bis die Drehung ihren höchsten Wert, $+30.5^0$, erreicht hatte. Diese Reinigung ist naturgemäß sehr verlustreich.

Auf Grund der Drehung des Rohproduktes beträgt die Ausbeute an Trikaliumsalz 32.3% d. Th., bezogen auf oxydiertes Ausgangsmaterial (auf 1 Mol. β -diaceton-fructose-schwefelsaures Kalium 6.5 Atome O).

Das Salz scheidet sich in Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser ab. $\frac{1}{2}$ Mol. wird beim Stehen im Exsiccator leicht abgegeben. Die bei 100° getrocknete Substanz nimmt an der Luft nur 1.5 H₂O wieder auf.

18.00 mg Sbst. verlieren bei 100° über P₂O₅ 1.20 mg H₂O. — 0.1162 g Sbst. verlieren bei 100° über P₂O₅ 0.073 g H₂O. — 0.0546 g getrocknete Sbst. nehmen an der Luft 0.0034 g H₂O auf.

Ber. für 2 Mol. H₂O 7.49, für 1.5 Mol. 5.73; gef. 6.67, 6.28, 5.86.

Die Analysen wurden mit luft-trocknen Präparaten ausgeführt.

5.051 mg Sbst.: 4.085 mg CO₂, 1.39 mg H₂O. — 4.716 mg Sbst.: 3.840 mg CO₂, 1.33 mg H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.1390 g CO₂, 0.485 g H₂O. — 0.1441 g Sbst.: 0.0509 g BaSO₄. — 0.1145 g Sbst.: 0.0627 g K₂SO₄.

C₆H₁₁O₁₁SK₃ + 2H₂O (480.5). Ber. C 22.48, H 3.16, S 6.67, K 24.41.

Gef. C 22.06, 22.20, 22.04, H 3.08, 3.16, 3.14, S 6.72, K 24.57.

Das Kaliumsalz der Glykolsäure-schwefelsäure läßt sich gleichfalls durch Umfällen aus Wasser mit Methylalkohol reinigen. Es ist bei gleichem Wasser-Gehalt des Alkohols schwerer löslich als unser Trikaliumsalz. Es enthält kein Krystallwasser und beginnt von ca. 250° an dunkel zu werden, schmilzt jedoch nicht bis 300°.

0.3774 g Sbst.: 0.1424 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 0.1556 g K₂SO₄.
C₂H₂O₆SK₂ (232.3). Ber. C 10.33, H 0.87, K 33.67. Gef. C 10.29, H 0.90, K 33.49.

Zum Vergleich wurde durch Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Glykolsäure in Pyridin das gleiche Salz bereitet. Es erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Präparat.

Spaltung des Trikaliumsalzes.

Die Spaltungs-Geschwindigkeit des Trikaliumsalzes ist etwa von der gleichen Größenordnung wie die der β -Diaceton-fructose. Es wird daher von $n_{1/1}$ -Salzsäure bei 18° nur langsam angegriffen. Bei 38° wird die Lösung in 4–5 Tagen optisch inaktiv. Bei 100° ist die Spaltung in ca. $\frac{1}{2}$ Stde. beendet.

1 g Trikaliumsalz von $[\alpha]_D^{20} = +25.49^0$ gaben nach 5 Tagen bei 37° in 10 ccm $n_{1/1}$ -Schwefelsäure 0.085 g Methyl-glyoxal-bis-semicarbazone, entspr. 26.2% d. Th.

1.0072 g Trikaliumsalz von $[\alpha]_D^{20} = +25.3^0$ gaben nach 1-stdg. Kochen mit 15 ccm $n_{1/1}$ -HCl 0.2520 g Methyl-glyoxal-bis-semicarbazone, entspr. 78.4% d. Th. Die Präparate schmolzen bei 252–253° unter Schäumen und gaben richtige Analysenzahlen. Hydrazo-dicarbonsäure-diamid lag nicht vor.

Die bei der Spaltung gebildete Kohlensäure wurde gravimetrisch bestimmt. Die CO₂-Entwicklung beginnt kurz vor dem Siedepunkt der Flüssigkeit, ist recht lebhaft und innerhalb weniger Minuten beendet.

1.0282 g Sbst., $[\alpha]_D^{20} = +25.5^0$: 0.0765 g CO₂. — 1.0284 g Sbst., $[\alpha]_D^{20} = 26.25^0$: 0.0874 g CO₂.

Ber. für die Bildung von 1 Mol. CO₂ aus 1 Mol. Trikaliumsalz 9.16, gef. 8.88, 9.88.

Zum Nachweis der Glykolsäure wurde das Trikaliumsalz mit $n_{1/1}$ -Schwefelsäure 1 Stde. gekocht, mit KOH neutralisiert, K₂SO₄ mit Methylalkohol gefällt, Filtrat im Vakuum eingedampft, Rückstand mit gewöhnl.

Alkohol ausgekocht. Daraus in der Kälte Nadelchen von glykolsaurem Kalium vom Schmp. 105–116° mit Krystallwasser, die auch bei 100° noch $\frac{1}{2}$ H₂O zurückhalten.

4.370 mg Sbst.: 3.120 mg CO₂, 1.32 mg H₂O.

C₂H₂O₃K + 0.5 H₂O (123.1). Ber. C 19.49, H 3.28. Gef. C 19.47, H 3.38.

258. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Über das Verhalten von *cis*- und *trans*-Dekalin gegen Brom und Aluminiumbromid. Die Isomerisation von Hydrindan.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 7. Mai 1929.)

In unserer früheren Arbeit¹⁾ wurde bewiesen, daß *cis*-Dekalin unter dem Einfluß von AlBr₃ bei einer Temperatur nicht über 100° recht glatt in *trans*-Dekalin umgruppiert wird, wobei nur sehr geringe Mengen von Produkten einer tieferegreifenden Isomerisierung seines Systems gebildet werden.

Solch ein Verhalten des Dekahydro-naphthalins gegen AlBr₃ spricht für die bedeutende Beweglichkeit seines Ringsystems, die von den mehr oder weniger aktiven Wirkungen eines bestimmten Reagenten abhängt. Es war deshalb von Interesse zu sehen, ob eine analoge Beweglichkeit auch dem Cyclohexan und Methyl-cyclohexan eigen ist; um so mehr, als nach der Theorie von Sachsse²⁾ und Mohr³⁾ eine *cis*- und *trans*-Isomerie nicht nur beim Dekalin, sondern auch beim Cyclohexan und dessen Derivaten zu erwarten wäre.

Zu diesem Behufe wurde reines Hexamethylen von $n^{19} = 1.4260$ auf dem Wasserbade und alsdann auch auf dem Ölbade bis auf 180° erwärmt, und zwar zusammen mit dem AlBr₃ (auf 3 Mol. des Kohlenwasserstoffs 1 Mol. AlBr₃). Das Aluminiumbromid löste sich vollkommen im Hexamethylen, aber nach 12-stdg. Erwärmen war das Hexamethylen noch ganz unverändert: es erstarrte beim Erkalten völlig und hatte das $n^{20} = 1.4254$. Ein analoger Versuch wurde auch mit Methyl-hexamethylen ausgeführt; letzteres wurde ebenfalls mit AlBr₃ erwärmt und unverändert wieder isoliert. Somit erleidet weder Hexamethylen, noch Methyl-hexamethylen die am Dekahydro-naphthalin beobachtete Umwandlung.

Hieraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß entweder eine von den beiden möglichen Formen des Hexamethylens so unbeständig ist, daß sie sofort im Momente ihres Entstehens in die stabilere *trans*-Form übergeht, die tatsächlich existiert, so daß in diesem Fall die labilere Form überhaupt nicht isoliert werden kann; oder das tatsächlich existierende Hexamethylen ist, was höchst unwahrscheinlich erscheinen muß, ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form mit den charakteristischen, uns schon bekannten Konstanten.

Um klar zu stellen, ob die individuellen Eigentümlichkeiten der beiden Dekaline sich bei ihren aromatischen Perbromiden wiederfinden, deren Bildung bei der erschöpfenden Bromierung des *cis*- und *trans*-Dekalins zu erwarten war, wurden folgende Versuche in Gegenwart von Aluminiumbromid angestellt.

¹⁾ B. 58, 1292 [1925].

²⁾ B. 23, 1365 [1890].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 98, 315 [1918].