

sich im allgemeinen dieses Verhältnis bei vorbehandelten Enzymen zu Ungunsten der Mandelsäure-ester-Spaltung. Ob diese Quotienten-Verschiebung, was sehr nahe läge, mit der Änderung des optischen Auswählens in Zusammenhang zu bringen ist, können wir noch nicht entscheiden. Es muß zuerst der Einwand entkräftet werden, daß die Esterasen durch die Vorbehandlung instabiler werden und dann in der Versuchszeit von 5 Stdn. einer rascheren Inaktivierung unterliegen als dieselben Enzyme ohne Vorbehandlung.

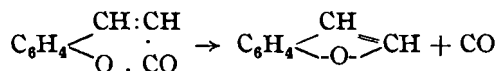
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Förderung unserer Untersuchungen aufrichtigen Dank aus.

453. N. A. Orlow und W. W. Tistschenko: Über neue Bildungsweisen des Cumarons und des Diphenylenoxyds.

[Aus d. Laborat. für Kohlen-Chemie d. Kohlen-Forschungsinstituts Leningrad.]
(Eingegangen am 30. September 1930.)

Im Laufe unserer Arbeiten über die Bildungsreaktionen einzelner Bestandteile des aromatischen Steinkohlenteers konnten wir die Beobachtungen von Kraemer und Spilker¹⁾ über die außerordentliche thermische Stabilität des Cumarons in vollem Maße bestätigen. In einer früheren Mitteilung stellte der eine von uns in Gemeinschaft mit Belopolsky²⁾ fest, daß bei pyrogener Spaltung des Hexahydro-diphenylenoxyds ein (polymeres) Methyl-cumaron entsteht. Die Reaktion ist jedoch von manchen Nebenprozessen begleitet, so daß die Ausbeute an Methyl-cumaron nur gering ist.

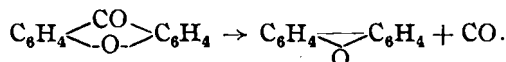
Untenstehend soll eine neue pyrogene Bildungsweise des Cumarons beschrieben werden, die in glatter Weise vom Cumarin zum Cumaron führt. Die Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials, gute Ausbeuten und der hohe Reinheitsgrad des erhaltenen Cumarons lassen die neue Reaktion:



als eine bequeme Darstellungsweise betrachten.

Auch in bezug auf die Bildungsweise des Cumarons im Kokerei-Teer kann die neue Reaktion von einer gewissen Bedeutung sein, da die Cumarin-Abkömmlinge im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind und in einer mehr oder minder veränderten Form auch als Bestandteile der Kohlenstoffsubstanz vorkommen können.

Das Cumarin kann als α -Benzopyron betrachtet werden. Es lag deshalb der Gedanke nahe, auch andere Pyron-Derivate den gleichen Versuchsbedingungen auszusetzen. Wenn die Reaktionsrichtung für Pyron-Derivate allgemein ist, müssen dabei Furan-Abkömmlinge entstehen. Als ein zugängliches Objekt wählten wir zu weiteren Versuchen Xanthon, d. h. Dibenzo- γ -pyron. Der Versuch ergab als einzige Produkte seiner thermischen Zersetzung nur Diphenylenoxyd (d. h. Dibenzofuran) und Kohlenoxyd:



¹⁾ B. 23, 81 [1890].

²⁾ B. 62, 1752 [1929].

Wir versuchten weiter, die thermische Zersetzung des Dimethylpyrons durchzuführen, doch konnten wir wegen des Mangels an Material nicht die günstigsten Reaktions-Bedingungen feststellen und einen glatten Abbau zu Dimethyl-furan und Kohlenoxyd verwirklichen. Immerhin beobachteten wir die Bildung eines flüchtigen Körpers mit ausgesprochener Furan-Reaktion und einer großen Menge von kohlenoxyd-reichen Gasen.

Beschreibung der Versuche.

Der Übergang vom Cumarin zum Cumaron ist bereits auf eine indirekte Weise (über Brom-cumarin und Cumarilsäure) von Fittig und Ebert ausgeführt worden. Bei der Wiederholung dieser Synthese konnten wir jedoch feststellen, daß die Ausbeute an reinem Cumaron gering und die Synthese umständlich und zeitraubend ist. Der direkte pyrogene Abbau des Cumarins hat den Vorzug größter Einfachheit und besteht im Durchleiten der Cumarin-Dämpfe durch ein verzinntes Eisenrohr bei ca. 860°. Die Geschwindigkeit des Durchleitens beträgt etwa 50 g Cumarin pro Stunde bei einem Rohr von 2 cm Durchmesser und 60 cm Länge. Die Gase zeigten nach dem Entteeren folgende Zusammensetzung: CO₂ 4.0%, CO 71.6%, H 19.2%, C_nH_{2n} 4.8%. Aus 350 g Cumarin wurden 297 g eines braunen, dickflüssigen Produktes erhalten, das durch Destillation in drei Fraktionen zerlegt wurde.

I. 80—200° 56 g; II. 200—288° 16 g; III. 288—305° 75 g; Rest 146 g.

Die I. Fraktion stellt ein farbloses, leicht bewegliches Öl mit ausgesprochenem Cumaron-Geruch dar. Die II. Fraktion enthält neben wenig Öl bedeutende Mengen des noch unangegriffenen Cumarins, aus welchem auch die III. Fraktion besteht (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die Krystalle bei 67—68° und geben keine Schmelzpunkt-Erniedrigung bei der Mischprobe mit einem reinen Cumarin-Präparat). Der Destillations-Rückstand erwies sich als eine spröde, braune, durchsichtige Masse, die dem Cumaron-Harz in allen Eigenschaften sehr nahe steht. Auch bei der trocknen Destillation dieses Harzes haben wir 87.6 g eines Öles erhalten, neben 56 g porösen Kokes. Das Öl wurde zusammen mit der Fraktion I weiter verarbeitet. Durch Natronlauge wurde das Öl von sauren Bestandteilen befreit. Diese, durch Ansäuern der wäßrigen Schicht ausgeschieden, erwiesen sich durch ihre qualitativen Reaktionen als Phenole. Das mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Öl in Menge von 138 g wurde weiter sorgfältig fraktioniert und ergab dabei 2 Fraktionen: 1. 80—172° 8 g; 2. 172° bis 174° 122 g; Rest 8 g.

Die erste Fraktion besteht hauptsächlich aus Benzol-Kohlenwasserstoffen, die als solche nach dem Waschen mit Schwefelsäure und dem Abblasen mit Wasserdampf identifiziert wurden. Der Rest bestand größtenteils aus unverändertem Cumarin.

Das Hauptinteresse bot die zweite Fraktion.

Die Untersuchung ergab folgende analytischen Werte: $d_4^{19} = 1.0932$; $n_D^{19} = 1.56664$.
0.1556, 0.3110 g Sbst.: 0.4644, 0.9286 g CO₂, 0.0737, 0.1464 g H₂O. — 0.4283, 0.8490 g Sbst. in 25.5 g Benzol: $\Delta = 0.736^\circ$, 1.409°.

C₈H₈O. Ber. C 81.32, H 5.12, Mol.-Gew. 118.05.

Gef. „ 81.40, 81.43, „ 5.30, 5.37, „ 114.1, 118.15.

Die Ergebnisse der Untersuchung erlauben somit, die Fraktion 172—174⁰ als reines Cumarin zu betrachten. Darauf deuten auch die Schmelzpunkte des Pikrates (102⁰) und des Dibromides (88⁰).

Die Brom-Bestimmung (nach Carius) in letzterem ergab folgende Werte.

0.2199 g Sbst.: 0.2946 g AgBr. — C₉H₆OBr₂. Ber. Br 57.51. Gef. Br 57.01.

Das Bromid ist unbeständig und schwärzt sich beim Aufbewahren sehr rasch durch Zersetzung.

Durch Behandlung einer Benzol-Lösung des Cumarons mit Schwefelsäure wurde ein Cumaron-Harz vom Schmp. 110⁰ gewonnen. Durch alle angeführten Reaktionen ist somit die Bildung des Cumarons bei der thermischen Zersetzung des Cumarins unzweifelhaft bewiesen.

Es sei hier noch hervorgehoben, daß das Cumarin sich nur bei Atmosphären-Druck glatt in Cumaron und Kohlenoxyd spaltet, unter erhöhtem Druck verläuft indessen diese Reaktion in anderer Richtung. Bei 4-stdg. Erhitzen in einem Autoklaven auf 420⁰ wurden aus Cumarin als einzige Produkte nur Gase und Koks erhalten. Selbst bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Dauer konnten wir nur ganz geringe Mengen harziger Produkte erhalten, die, der trocknen Destillation unterworfen, nur wenig Cumaron ergaben.

Die Zersetzung des Xanthons ist in ganz analoger Weise durchgeführt worden. Die günstigste Temperatur der Zersetzung liegt etwas höher, nämlich bei ca. 880⁰. Die Gasanalyse ergab folgende Werte:

CO 94%, CH₄ 1.76%, H 2.1%.

Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarze, krystallinische Masse, die durch Destillation aus einem Kolben in eine Fraktion von 285—300⁰ und den Rest, der aus unangegriffenem Xanthon bestand, geteilt wurde. Diesem Xanthon ist etwas feinverteilte Kohle beigemischt, deren Menge um so größer ist, je schlechter die Verzinnung des Eisenrohres ausgeführt war.

Die festgewordene Fraktion 285—300⁰, deren Menge 15 g aus 100 g Xanthon betrug, schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei ca. 76⁰. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in ein Pikrat übergeführt, welches nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol, Zersetzen mit Ammoniak und nochmaliger Krystallisation 9.5 g schneeweiße Blättchen mit schwacher violetter Fluorescenz ergab. Ihr Schmelzpunkt lag scharf bei 85⁰. Die Mischprobe mit Diphenylenoxyd³⁾ und die Mischung der Pikrate ergaben keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.1871, 0.1934 g Sbst.: 0.5859, 0.6064 g CO₂, 0.0851, 0.0869 g H₂O. — 0.2729, 0.3869 g Sbst. in 17.0 g Benzol: Δ 0.468⁰, 0.660⁰.

C₁₂H₈O. Ber. C 85.68, H 4.80, Mol.-Gew. 168.06.

Gef. „ 85.40, 85.51, „ 5.09, 5.03, „ 171.5, 172.4.

Das nach Hoffmeister⁴⁾ dargestellte Dibromid schmolz bei 86⁰. Sein Brom-Gehalt wurde zu 50.01 % gefunden (ber. 49.05 %).

Es kann damit die Bildung des Diphenylenoxyds durch thermische Zersetzung des Xanthons als bewiesen gelten.

Dimethyl-pyron zersetzte sich unter ähnlichen Versuchs-Bedingungen in ein Gas mit 60 % Kohlenoxyd-Gehalt und ein dickes Öl, welches bei der Destillation einige

³⁾ von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.

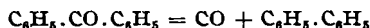
⁴⁾ A. 159, 211.

Prozente einer Fraktion 70—120° lieferte. Furan-Derivate konnten in dieser Fraktion durch die sehr scharfe Fichtenspan-Reaktion nachgewiesen werden. Die Analyse jedoch deutet auf ein Gemisch mit Kohlenwasserstoffen: C 84,51%, H 4,56%.

Der Mangel an Material erlaubte uns nicht, die günstigsten Versuchs-Bedingungen festzustellen, jedoch scheint die Versuchs-Temperatur (750°) zu hoch zu sein.

Den Ketonen mit offener Kette scheint eine glatte Abspaltung des Kohlenoxyds wie in den obigen Versuchen mit Cumarin und Xanthon im allgemeinen nicht eigen zu sein. Bei ihnen verläuft die Reaktion weniger glatt und kann nicht als Entcarbonylierung des Ausgangs-Moleküls betrachtet werden.

Wir wiederholten auch die alten Versuche von Barbier und Roux⁵⁾ über die thermische Zersetzung des Benzophenons. Zwar konnten wir dabei kleine Mengen von Diphenyl in den Reaktionsprodukten nachweisen, dessen Bildung durch die Gleichung:



ausgedrückt werden könnte. Doch selbst bei der Verwendung eines verzinnnten Eisenrohres verläuft diese Reaktion, von mehreren Nebenreaktionen begleitet, unter Ausscheidung von Kohlenstoff; es bilden sich viel Benzol-Kohlenwasserstoffe und nachweisbare Mengen von Benzaldehyd. Die Entstehung des Diphenyls kann daher eher durch pyrogene Kondensation des Benzols erklärt werden, dessen Bildung nur durch den vollständigen Zerfall eines der Benzolkerne des Ketons vor sich zu gehen vermag.

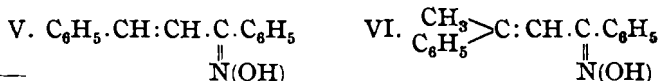
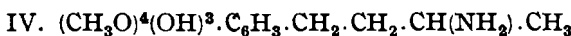
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

454. K. W. Merz: Über das Verhalten von stereoisomeren Oximen α, β -ungesättigter Ketone bei der Hydrierung.

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Wie verschiedene α, β -ungesättigte Ketone bildet auch das Isovanillyliden-aceton¹⁾ zwei stereoisomere Oxime, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Bei der Oximierung mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte entsteht ein Oxim vom Schmp. 168—169° (I, *syn*-Form), dessen Dibenzoylverbindung beim Verseifen nicht das ursprüngliche Oxim, sondern ein Isomeres vom Schmp. 142—143° (II, *anti*-Form) ergibt. Die Umlagerung der hochschmelzenden *syn*-Form in die niedriger schmelzende *anti*-Form vollzieht sich auch durch einfaches Erwärmen mit Eisessig quantitativ. Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle bei gewöhnlichem Druck und Zimmer-Temperatur nahm die *anti*-Form Wasserstoff nicht auf, wohl aber die *syn*-Form. Das Hydrierungsprodukt ist nicht einheitlich: es wurden in Bestätigung einer Beobachtung von Speyer²⁾ das gesättigte Keton III, dessen Oxim und das gesättigte primäre Amin IV erhalten.



⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 46, 268 [1886].

¹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 17 [1927].

²⁾ A. 430, 17 [1922].