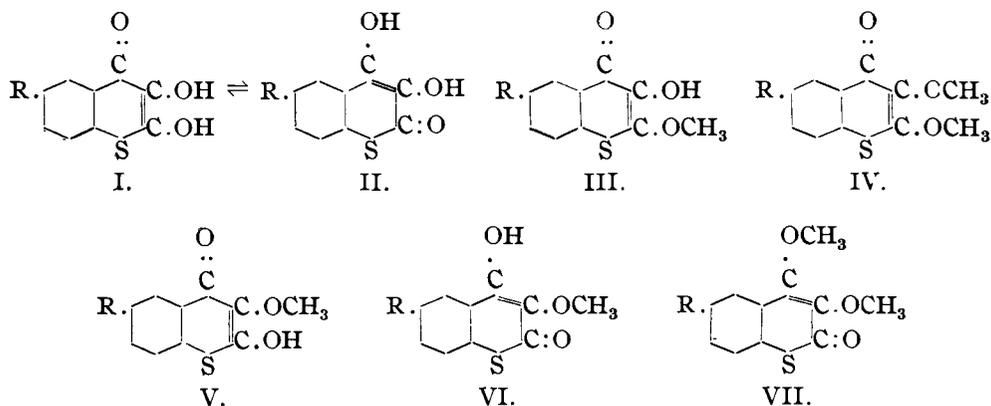


313. F. Arndt und B. Eistert: Zur Tautomerie des Systems Thiocumarin-diol—Thiochromon-diol und der Ascorbinsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1935.)

Vor 7 Jahren wurde von den Verfassern¹⁾ unter dem Namen „Thiochromon-diol“ (I) eine Stoffklasse beschrieben, die auch tautomer als Thiocumarin-diol (II) auftreten könne. Die Frage, welcher tautomeren Formel der feste, kristallisierte Grundstoff (bzw. sein hauptsächlich untersuchtes, in Stellung 6 des Benzolringes methyliertes Homologes) entspricht, wurde damals offen gelassen, und als „einheitlicher Name“ Thiochromon-diol gewählt, weil die zweifelsfrei von dieser tautomeren Form sich ableitenden Derivate besser als solche charakterisiert waren. Das Diol liefert „bei langsamem Zutritt von Diazo-methan“ hauptsächlich den 2-Methyläther (III), der seinerseits bei weiterer Methylierung mit Diazo-methan ausschließlich in den Dimethyläther IV übergeht; an der Konstitution von III und IV besteht, nach ihren a. a. O. beschriebenen Eigenschaften, kein Zweifel. Durch Verseifung von IV, sowie durch Methylierung des Diols mit Dimethylsulfat entsteht ein anderer Monomethyläther, dem damals die Formel V erteilt wurde, und der mit Diazo-methan teilweise wieder IV, teilweise aber das mit IV isomere Dimethoxy-thiocumarin VII bildet, also auch als VI reagieren kann. VII entsteht auch als Nebenprodukt bei der oben erwähnten direkten Methylierung des Diols mit Diazo-methan, woraus die Tautomerie des Diols selbst hervorgeht.



In der angezogenen Abhandlung findet sich auf S. 39 ferner die Angabe, daß das Dimethoxy-thiocumarin VII sich „reichlicher bildet, wenn das Diol von vornherein mit überschüssigem Diazo-methan zusammenkommt“. Die Bedeutung dieses rein empirisch mitgeteilten Befundes wurde damals noch nicht erkannt. In der Zwischenzeit sind jedoch die Beziehungen zwischen Tautomerie und Diazo-methan-Reaktion von dem einen von uns²⁾ sowohl theoretisch wie experimentell an Hand eines großen Versuchsmate-

¹⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **62**, 36 [1929].

²⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 228, besonders S. 235, 249 [1932]; F. Arndt u. H. Scholz, A. **510**, 62 [1934].

rials genauer erforscht und geklärt worden. Auf Grund der dabei gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte, und im Vergleich mit Saccharin, Äthoxalylmethionid und Methan-tricarbonsäure-ester²⁾ läßt der obige empirische Befund nur eine Deutung zu:

Das feste Diol als solches ist Thiocumarin-diol II. Dieses kann sich aber in Lösung, zu einem wahrscheinlich nur geringen Gleichgewichts-Anteil, „um-enolisieren“ zu dem Thiochromon-diol I. In I besitzt, wie schon a. a. O. hervorgehoben, das 2-ständige Hydroxyl eine viel ausgesprochenere Acidität als die übrigen Hydroxyle in I und II, weil das C-Atom, an dem es haftet, sich auf der Oxydations-Stufe des Carboxyl-Kohlenstoffs befindet, oder, anders ausgedrückt, ein ausgesprochen „desintegriertes Oktett“³⁾ besitzt. Wird daher dem Diol II Zeit gelassen, sich in Lösung schrittweise zu dem Diol I umzu-enolisieren, so greift das Diazo-methan, in dem Gleichgewichts-Gemisch, vorwiegend an dem stark aciden 2-ständigen Hydroxyl von I an unter Bildung von III, das dann als Hauptprodukt entsteht; weitere Methylierung von III kann nur zu IV führen, da in III der Rückweg zu dem Thiocumarin-System II versperrt ist. Dem anderen Monomethyläther dagegen, der aus IV durch Verseifung oder aus dem Diol mit Dimethylsulfat entsteht und der bisher als V formuliert wurde, kommt als solchem die Formel VI zu; er kann sich aber in Lösung zu V um-enolisieren, das dann mit Diazo-methan, aus den gleichen Gründen wie oben, schneller als VI methyliert wird, so daß relativ viel IV entsteht. Wird dagegen das Thiocumarin-diol II direkt in überschüssiges Diazo-methan eingetragen, so bleibt ihm weniger Zeit zur Um-enolisierung, so daß die Bildung seines eigenen Dimethyl-Derivates VII begünstigt wird.

Das auf S. 41 der angezogenen Abhandlung¹⁾ beschriebene, zur Charakterisierung des Diols dienende Diacetylderivat ist im Einklang mit dem eben ausgeführten als (6-Methyl)-3.4-Diacetoxy-1-thiocumarin zu bezeichnen.

Die Verfasser hielten diese nachträgliche Klärung für der Mitteilung wert, weil das cyclische tautomere System $I \rightleftharpoons II$ weitgehende Analogie zeigt zu dem cyclischen System der Ascorbinsäure, und daher für die Tautomerie-Verhältnisse dieses ungleich wichtigeren Stoffes vielleicht als Modell dienen kann⁴⁾.

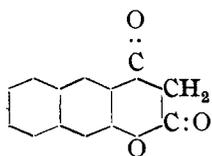
Im übrigen scheint die beobachtete Tautomerie zwischen γ -Oxo- α -oxy-Form und α -Oxo- γ -oxy-Form auf Systeme beschränkt zu sein, die in β -Stellung ein Hydroxyl (bzw. Alkoxy) tragen. Wir fanden nämlich, daß das Naphthopyronon (VIII), die sogen. „Naphtho-tetronsäure“⁵⁾, bei welcher (abgesehen von dem Ersatz des Ring-Schwefels durch Sauerstoff) dieses OH fehlt, mit Diazo-methan unter den verschiedensten Bedingungen vollständig in einen Methyläther übergeht, der mit einem aus dem Silbersalz von VIII und Jodmethyl dargestellten Produkt identisch ist. Da sich nach den Erfahrungen

²⁾ vergl. F. Arndt u. B. Eistert, B. **68**, 193 [1935].

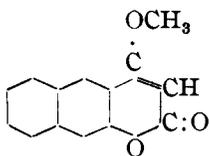
⁴⁾ Für das von Reichstein und Haworth erwähnte „zweite isomere Methyl-Derivat“ der Ascorbinsäure hatte ich B. **68**, 198, Fußn. 13 [1935] die Formel eines Äthylenoxyds vermutet, wofür auch einige der von Haworth beschriebenen Umwandlungen des Körpers zu sprechen schienen. Da Haworth aber stimmende Methoxylwerte angibt, ist es wahrscheinlicher, daß die beiden Dimethyl-Derivate in derselben Beziehung zueinander stehen wie oben IV und VII. Eistert.

⁵⁾ R. Anschütz, A. **367**, 253 [1909].

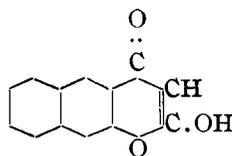
von R. Anschütz in der Benzo-tetrone-Reihe⁶⁾ bei der letztgenannten Umsetzung nur eine γ -Methoxy-Verbindung bilden kann, ergibt sich für unseren Methyläther aus VIII die Formel IX; die Naphtho-tetrone vermag also nicht tautomer als Chromon-Derivat X zu reagieren. Der Methyläther IX bildet (aus Alkohol) fast farblose Nadelchen vom Schmp. 207—208° (unkorr.); beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird er leicht zu VIII verseift.



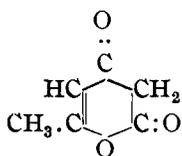
VIII.



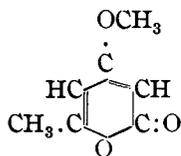
IX.



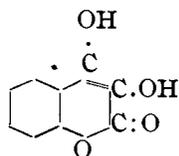
X.



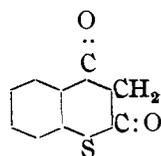
XI.



XII.



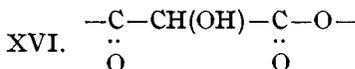
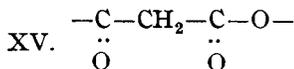
XIII.



XIV.

Die gleichen Erfahrungen liegen bereits beim 6-Methyl-pyrone (XI), dem sogen. Triacetsäure-lacton, vor. Dieses gibt mit Diazo-methan das gleiche Produkt, das auch aus dem Silbersalz von XI mit Jodmethyl entsteht⁷⁾; man wird ihm in Einklang mit den Erfahrungen von Anschütz (s. oben) die Formel XII erteilen müssen⁸⁾.

Man darf aus dem Gesagten wohl schließen, daß cyclische Körper der allgemeinen Formel XV genau so wie offenkettige stets „von der Carboxyl-



gruppe hinweg“ enolisieren, während bei cyclischen Gruppen der Formel XVI unter Umständen eine Enolisierung „nach der Carboxylgruppe hin“ möglich ist. Das Diol II enthält allerdings Schwefel anstelle des Lacton-Sauerstoffs, und es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß der Ring-Schwefel seine Nachbarschaft ganz allgemein stärker beeinflußt als Ring-Sauerstoff¹⁾. Leider ist die Darstellung des in diesem Zusammenhang besonders interessanten Cumarin-diols XIII bisher nicht geglückt⁹⁾, ebenso wie auch das Thiochroman-dion XIV bisher unbekannt ist.

⁶⁾ R. Anschütz, a. a. O. S. 196ff.

⁷⁾ Sproxton, Journ. chem. Soc. London **89**, 1189 [1906].

⁸⁾ Tamburello, C. **1905**, I 348, erteilt dem von ihm zuerst aus XI und Diazo-methan dargestellten Produkt die isomere Formel des 2-Methoxy-6-methyl- γ -pyrons; vergl. auch Tamburello u. Carapelle, Gazz. chim. Ital. **37**, I 566 [1907]. In Beilsteins „Handbuch d. organ. Chemie“, 4. Aufl., Band XVIII [1934], S. 13 ist die Frage nach der richtigen Formel des Stoffes offen gelassen. — Wir überzeugten uns von der Identität der auf beiden Wegen hergestellten Produkte.

⁹⁾ In der früheren Abhandlung (s. Fußn. 1) als „Chromon-diol“ bezeichnet.

Nachschrift bei der Korrektur (14. Juli 1935): In seiner soeben erschienenen Arbeit „Zur Kenntnis der Ascorbinsäure (Vitamin C) und der Oxy-tetronsäure“¹⁰⁾ macht Micheel leider keine Angaben darüber, ob bei der Einwirkung von Diazo-methan auf die Oxy-tetronsäure bzw. deren 2-Methyläther¹¹⁾ neben dem 2,3-Dimethyläther noch ein isomerer, unserem obigen Produkt IV entsprechender Dimethyläther entsteht. Es wäre für das Tautomerie-Problem der En-diol-Systeme von großem Interesse gewesen, wenn Hr. Micheel diese Möglichkeit, auf die er kurz nach Erscheinen seiner Mitteilung über die Oxy-tetronsäure¹²⁾ brieflich aufmerksam gemacht wurde, in den Kreis seiner Betrachtungen einbezogen hätte (vergl. die beiden isomeren Dimethyläther der Ascorbinsäure bei Haworth und Fußnote 4 zu S. 1573). Eistert.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., im Juni 1935.

314. R. S. Hilpert und O. Peters: Die direkte Umwandlung der Gerüstsubstanz des Strohes in ein acetyliertes Kohlehydrat.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Juli 1935.)

Die bis auf geringe Reste durchgeführte Auflösung des Strohes mit kalten Säuren hat bewiesen, daß Lignin im bisherigen Sinn im Stroh nicht vorhanden ist¹⁾. Damit fällt die dualistische Auffassung, nach der die Gerüstsubstanz der Pflanzen aus Kohlehydraten der Entwässerungsstufe $C_6H_{10}O_5$ und dem kohlenstoff-reichen Lignin zusammengesetzt sei. Für die Elementar-zusammensetzung des Strohes, dessen Kohlenstoffgehalt mit 48—49% weit über dem der Cellulose mit 44.5% C liegt, muß also eine neue Erklärung gegeben werden. Einen Hinweis, in welcher Richtung sie gefunden werden kann, gibt das Cellulose-anhydrid $2C_6H_{10}O_5-H_2O$, das im Hydrolysat des Strohes festgestellt worden ist. Wenn es sich hier und auch im Stroh um solche Anhydride handelte, so müßten sie durch Überführung in Derivate weiter charakterisiert werden können.

Wir versuchten das durch Acetylierung, und es zeigte sich auch, daß feingepulvertes Stroh mit dem üblichen Acetylierungs-Gemisch unter Verwendung von Schwefelsäure in ein Acetylderivat überging. Es gelang uns aber bisher noch nicht, Stroh vollständig umzusetzen. Augenscheinlich ist primär eine Quellung notwendig, die nicht in allen Teilen rasch genug einsetzt. Wir gingen daher von einem Stroh aus, das durch Alkali bei niedriger Temperatur vorbehandelt war. Hierbei gehen je nach der Temperatur und dem Mengen-Verhältnis 20—30% der Strohs substanz in Lösung. Gleichzeitig wird Wasser aufgenommen, und man erhält eine Substanz, welche die Zusammensetzung eines partiell methylierten Cellulose-anhydrids $2C_6H_{10}O_5-H_2O$ besitzt. Diese Stufe wird mit geringen Abweichungen immer wieder erhalten, wenn man Stroh mit Alkali bei nicht zu hoher Temperatur behandelt. Sie

¹⁰⁾ F. Micheel u. W. Schulte, A. **519**, 70 [1935].

¹¹⁾ Die Bezifferung der Oxy-tetronsäure und der Ascorbinsäure weicht, bei der üblichen Auffassung dieser Körper als Lactone, von der sonst bei heterocyclischen Systemen üblichen Zählweise (Hetero-Atom = 1), wie wir sie bei unseren Diolen anwandten, ab.

¹²⁾ F. Micheel u. F. Jung, B. **67**, 1660 [1934].

¹⁾ Hilpert u. Littmann, B. **68**, 16 [1935].