

Ein analoger Ansatz mit 1.8 Mol des linksdrehenden Dibromides VIII lieferte das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-dihydrophenanthren vom Sdp._{0.01} 97.5–98.5°; Ausb. 30.4% d. Theorie. Der harzige Rückstand war rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{25}$: +33.7° ($c=0.7700$).

4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon-(9:10) (VI): In 70 ccm reines Xylol, das auf 130–135° erhitzt wurde, trug man 0.6 g (26 mAtom) Natrium ein und verwandelte es durch plötzliches, heftiges Rühren in eine feine Suspension. Bei der gleichen Temperatur ließ man darauf innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 1 g (3.3 mMol) 2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester in 5 ccm reinem Xylol unter Stickstoff eintropfen. Nach 2stdg. Erhitzen auf 130–135° wurde die rote Reaktionsmischung mit Methanol zersetzt und mit 2 n H₂SO₄ angesäuert. Die xylolische Schicht hinterließ nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels das orangegelbe Diketon VI, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 162–162.6° schmolz; Ausb. 35.7% d. Theorie.

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 81.10 H 5.22

Das Diketon bildete in Natronlauge b. Ggw. von Zinkstaub eine weinrote Lösung, die sich nach dem Abdekantieren vom Metall an der Luft wieder entfärbte.

Eine Probe des Diketons in Eisessig wurde mit einer heißen äthanol. Lösung von *o*-Phenylendiamin versetzt. Die ursprünglich orangefarbene Lösung nahm eine gelbe Farbe an und schied das Chinoxalin-Derivat ab. Seine nach dem Umkristallisieren aus Benzol filzigen Nadeln schmolzen bei 171–171.8°⁴⁾.

3.4 mMol (+)-2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester lieferten nach dem gleichen Verfahren, wie beim rac. Dimethylester beschrieben, das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon vom Schmp. 162–162.7°; Ausb. 33.2% d. Theorie.

Eine Lösung von 3.4 mMol (–)-2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester in 12 ccm Benzol wurde mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff 100 Stdn. lang geschüttelt. Nach vorsichtigem Zersetzen mit Methanol und anschließendem Ansäuern isolierte man in einer Ausbeute von 29.4% d. Th. das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon vom Schmp. 162–162.5° (Mischprobe).

102. Ernst Battenberg und Alex Berg*): Beiträge zur Konstitution von oxydierten Cellulosen

[Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof]

(Eingegangen am 11. Februar 1953)

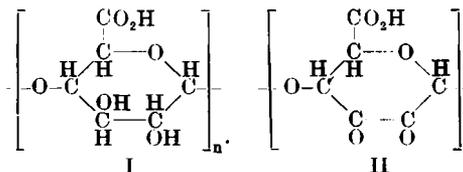
Durch Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose werden nicht nur Polyuronsäuren gebildet, sondern es entstehen daneben auch Carbonylgruppen. Durch vorsichtige Hydrolyse der oxydierten Cellulose konnte eine Triketo-Verbindung isoliert werden, die ein 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyron darstellt. Es ist dadurch experimentell bewiesen, daß durch NO₂ eine gleichzeitige Oxydation der Cellulose-Moleküle an den Kohlenstoffatomen 6 zu Carboxyl- und an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 zu Carbonyl-Gruppen eintreten kann.

Es ist bekannt, daß die Cellulose in verschiedener Weise oxydativ verändert werden kann. Die Reaktionsprodukte aus den meist in heterogener Phase verlaufenden Oxydationen sind sehr komplexer Art und werden mit dem Sammelbegriff Oxycellulosen bezeichnet. Es gibt lediglich zwei Oxydationsmittel, die das Cellulose-Molekül an bestimmten Stellen bevorzugt angreifen, so daß Oxycellulosen entstehen, die einen bestimmten Typus darstellen. Dies sind die Überjodsäure und das Stickstoffdioxid. Erstere führt

*) Teil der Dissertat. Universität Mainz, 1952.

zu einer Glykol-Spaltung im Cellulose-Molekül zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 unter Bildung von zwei Aldehydgruppen. Die Konstitution dieser sogen. Aldehydcellulose wurde von G. Jayme¹⁾ durch Hydrolyse und anschließende Isolierung der Spaltprodukte bewiesen.

Das Stickstoffdioxid greift dagegen die Glucanglieder der Cellulose an der primären Alkoholgruppe des C-Atomes 6 an und oxydiert sie zur Carboxygruppe (I).



Aus einer Arbeit von W. O. Kenyon und Mitarbb.²⁾ geht hervor, daß die Oxydation der Cellulose zur Polyuronsäure (I) mit Stickstoffdioxid gleichzeitig in geringem Maße die sekundären Alkoholgruppen an den C-Atomen 2 und 3 zu Ketogruppen zu oxydieren scheint, so daß auch die Atomgruppierung II entsteht.

Wir stellten uns die Aufgabe, bei mit Stickstoffdioxid oxydierten Cellulosen durch eine schonende Spaltung Bruchstücke oder Reaktionsprodukte zu fassen, die einen Hinweis auf ein Vorliegen von Carbonylgruppen und deren Stellung im Molekül geben können. Zu diesem Zweck hydrolysierten wir Oxycellulose, die wir durch Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Baumwollinters erhalten hatten³⁾, unter schonenden Bedingungen. Im Ätherextrakt des Hydrolysates fanden wir neben Furfurol und Reduktinsäure eine neue Substanz, die sich durch eine intensive Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid zu erkennen gab.

Die Trennung dieser Substanz von der begleitenden Reduktinsäure gelang durch Überführung in die Acetyl-Verbindung, die zum Unterschied von der öligen Acetyl-Verbindung der Reduktinsäure⁴⁾ in kristallisierter Form anfällt. Deren vorsichtige Entacetylierung ergibt eine kristallisierte Substanz der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$. Sie zeigte mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv kirschrote Färbung, die auf das Vorliegen von Enolgruppen hinwies. Eine quantitative Enol-Titration mit alkohol. Brom-Lösung wies zwei solcher Gruppen nach.

Mit Diazomethan erhielten wir aus der entacetylierten Verbindung einen kristallisierten Dimethyläther, aus dem mit Jodwasserstoffsäure die Ausgangssubstanz wieder erhalten wurde. Schließlich bildete sich durch Umsetzung der gereinigten Substanz mit Phenylisocyanat ein Diurethan.

Versuche, mit Phenylhydrazin bzw. Dinitrophenylhydrazin ein Reaktionsprodukt zu erhalten, scheiterten. Mit Überjodsäure oder Bleitetraacetat war

¹⁾ G. Jayme u. S. Maris, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 383 [1941].

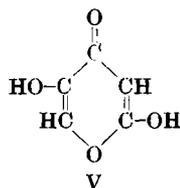
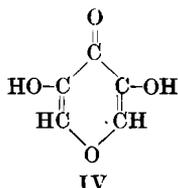
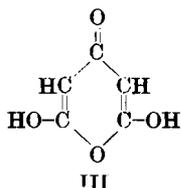
²⁾ McGee, F. Fowler, C. Unruh u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 70, 2700 [1948].

³⁾ E. C. Yackel u. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 64, 121 [1942]; U.S.-Pat. 223299 vom 25. 2. 1941.

⁴⁾ Th. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta 17, 390 [1934].

keine Glykol-Spaltung zu beobachten. Auch mit *o*-Phenylendiamin trat unter den angewandten Bedingungen keine Kondensation ein. Eine Endiol-Gruppierung, wie sie z. B. in der Ascorbin- oder Reduktinsäure vorliegt, schied aus, da die reine Verbindung gegen Tillmanns Reagens die für diese Gruppierung charakteristische Reduktionswirkung nicht zeigte.

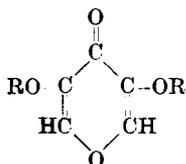
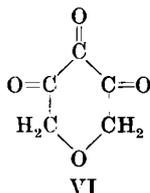
Für die neue Verbindung kommen, wenn man die Bildungsweise aus der Oxycellulose berücksichtigt, die Strukturformeln III–V in Frage:



Eine 2.6-Stellung der Oxygruppen (III) ist ausgeschlossen, da diese Verbindung, das 2.6-Dioxy- γ -pyron, bekannt ist und von R. Kaushal⁵⁾ beschrieben wurde. Betrachtet man den Bau des Oxycellulose-Moleküls (II), so erkennt man, daß die 2.5-Stellung der OH-Gruppen (V) ebenfalls unwahrscheinlich ist, da die zwei Carbonylgruppen der Oxycellulose in dem Pyranring an C⁴ und C⁵ lokalisiert sind und das C⁵-Atom der Oxycellulose nach einer Decarboxylierung nur als C²-Atom des Pyrans erscheinen kann. Es ist also anzunehmen, daß die Oxygruppen entsprechend der Formel IV in 3.5-Stellung angeordnet sind.

Demnach handelt es sich bei der Bildung der Substanz neben der Decarboxylierung anscheinend um eine intramolekulare Wasser-Abspaltung einer 2.3-Diketo-hexuronsäure.

Voraussetzung für die Bildung des 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyrons (VI) ist demnach die Oxydation des Glucanbausteins in der Cellulose am C⁶-Atom zur Carboxylgruppe und am C²- und C³-Atom zu Carbonylgruppen. Das gleichzeitige Zusammentreffen dieser verschiedenartigen Oxydationen am gleichen Kettenglied kommt wahrscheinlich nicht sehr häufig vor. Die Ausbeute an Triketo-Verbindung beträgt bei den von uns angewandten Oxycellulosen auch nur maximal 3%.

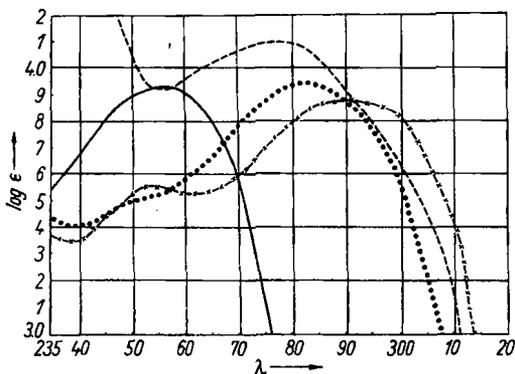


- VII: R = -CO·CH₃
 VIII: R = -CO·NH·C₆H₅
 IX: R = -CH₃

In Lösung, besonders in polaren Lösungsmitteln, liegt die Enolform des 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyrons (VI), das 3.5-Dioxy- γ -pyron, vor, von der sich auch sämtliche erhaltenen Derivate (VII, VIII und IX) ableiten.

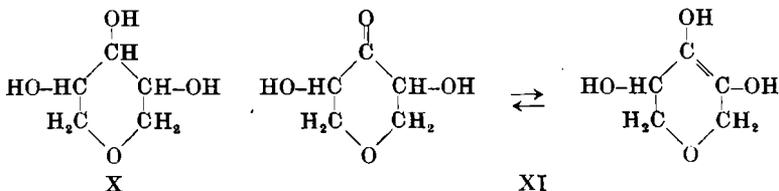
⁵⁾ J. Indian chem. Soc. 17, 138 [1940] (C. 1940 II, 2610).

Die UV-Spektren des 3.5-Dioxy- γ -pyrons sowie der beschriebenen Derivate sind aus der Abbild. zu ersehen. Das Absorptionsmaximum der reinen Substanz liegt bei 295 $m\mu$.



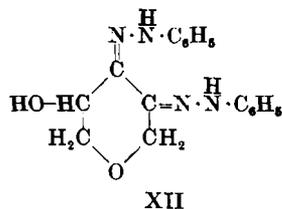
Abbild. UV-Spektren von 3.5-Dioxy- γ -pyron (VI) $\times-\times-\times$, 3.5-Dimethoxy- γ -pyron (IX) $\dots\dots\dots$, 3.5-Diacetyl- γ -pyron (VII) --- , 3.5-Dioxy- γ -pyron-diurethan (VIII) - - - - -

Für die Bestätigung der angenommenen Konstitutionsformel war die katalytische Hydrierung des 3.5-Dioxy- γ -pyrons besonders aufschlußreich. Bei der Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator nahm die Verbindung 3 Moll. Wasserstoff auf.



Das Hydrierungsprodukt, dem wahrscheinlich die Formel X zukommt, stellt eine farblose, sirupartige Flüssigkeit dar, die einen dem Glycerin ähnlichen süßen Geschmack besitzt. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung ist im Gange.

Bei Verwendung von Platin als Katalysator wurden nur 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Das so erhaltene Hydrierungsprodukt XI gab als Rohprodukt mit Eisen(III)-chlorid eine blauviolette Färbung, die schnell wieder verschwand. Gegen Tillmanns Reagens zeigte sie eine für Endiol-Gruppierungen charakteristische Reaktion, so daß eine den Reduktonen ähnliche Pyran-Verbindung vorzuliegen scheint. Analog der Bildung eines Osazones der Reduktinsäure gelang es, aus dem Rohprodukt der Hydrierung mit Phenylhydrazin ein Osazon zu erhalten, dem wir die Formel XII zuschreiben.



Die Hydrolyse von hexuronsäurehaltigen Stoffen, wie sie von Th. Reichstein⁶⁾ und A. W. Sohn⁷⁾ beschrieben wurde, führt unter Kohlendioxyd- und Wasser-Abspaltung nach der Gleichung:



zu Furfurol, und nach der Gleichung:



zu Reduktinsäure.

Vervollständigt man die schematische Bildungsweise dieser Verbindungen aus der Hexuronsäure, so erhält man bei Abspaltung von 1CO_2 und nur $1\text{H}_2\text{O}$ Pyran-Redukton (XI) nach der Gleichung:



Das dehydrierte Produkt dieser Verbindung fanden wir im Hydrolysat der Oxycellulosen.

Beschreibung der Versuche

Die Isolierung des Triketopyrans: 100 g NO_2 -Oxycellulose³⁾ mit einem Kohlendioxyd-Gehalt von 13%⁸⁾ wurden mit 1800 ccm Wasser in einem Autoklaven bei 17 atü zusätzlichem Kohlendioxyd-Druck und 125° 4 Stdn. gekocht. Das Hydrolysat wurde von der z. Tl. in Huminstoffe umgewandelten Cellulose abfiltriert und das klare, dunkelbraune Filtrat im Extraktionsapparat nach Kutscher-Stuedel 50 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels schieden sich aus dem schmierigen Rückstand gelb bis braun gefärbte Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt und bei 0.2 Torr und einer Ölbad-Temperatur von 130° sublimiert. Die so erhaltenen Rohkristalle schmolzen bei 180 – 210° , waren hellgelb gefärbt und zeigten, da sie Reduktinsäure enthielten, gegen Jod-Lösung Reduktionswirkung; die Ausbeute betrug 3%.

3.5-Diacetyl- γ -pyron (VII): 10 g der vorstehend beschriebenen Rohsubstanz, die etwa 10% Reduktinsäure enthielt, kochte man mit 80 g Essigsäureanhydrid 45 Min. unter Rückfluß. Das nicht umgesetzte Essigsäureanhydrid und die gebildete Essigsäure wurden anschließend bei 1 Torr abdestilliert. Aus dem als Öl verbleibenden Rückstand schieden sich nach dem Abkühlen und Anreiben mit etwas Dioxan Kristalle ab, die nach dem Absaugen, aus Methanol oder Essigester umkristallisiert, als weiße Nadeln anfielen. Diese ließen sich i. Vak. sublimieren und zeigten danach den Schmp. 113 – 114° .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ (212.2) Ber. C 50.95 H 3.80 $2\text{CH}_3\text{CO}$ 40.56 Gef. C 51.27 H 3.97 CH_3CO 40.52

3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyron (VI): 5 g des 3.5-Diacetyl- γ -pyrons (VII) wurden mit der Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Lösung gelinde erwärmt. Längeres Erhitzen mit Alkali vermindert die Ausbeute sehr stark. Aus der gekühlten Lösung fiel die entacetylierte Verbindung nach Zugabe konz. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion aus. Die Kristalle konnten i. Vak. sublimiert werden und gaben dann den Schmp. 202° ; die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ (128.1) Ber. C 46.88 H 3.15 Gef. C 47.09 H 3.30

Zur Darstellung des Diurethans (VIII) wurden 0.5 g der reinen Verbindung VI mit einem Überschuß der ber. Menge Phenylisocyanat versetzt und auf dem Sandbad bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt völlig. Es wurde mit absol. Äther digeriert und anschließend mit kaltem Wasser gewaschen.

⁶⁾ Th. Reichstein u. R. Oppenauer, *Helv. chim. Acta* 16, 988 [1933].

⁷⁾ Chem. Ber. 82, 230 [1949].

⁸⁾ M. Lüdtkke, *Angew. Chem.* 48, 650 [1935].

Nach dem Umkristallisieren aus Essigester fiel das Diurethan in Form weißer, verfilzter Nadeln an. Schmp. 172°; Ausb. 90% d.Theorie.

$C_{19}H_{14}N_2O_6$ (366.3) Ber. N 7.65 Gef. N 7.73

3.5-Dimethoxy- γ -pyron (IX): Zu einer Lösung von 1 g 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyron in wenig Methanol wurde eine äther. Diazomethan-Lösung (aus 10 g Nitroso-methylharnstoff) zugesetzt. Den Ansatz ließ man bei Zimmertemperatur 15 Stdn. stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbbraun gefärbtes Öl zurück, das beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrte. Diese ließen sich bei 0.2 Torr sublimieren; rein weiße Kristalle vom Schmp. 135°, die keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid gaben. Die Ausbeute betrug 95% d.Theorie. Die Analysenwerte stimmten mit der Summenformel für ein Dimethoxy- γ -pyron überein.

$C_9H_8O_4$ (156.1) Ber. C 53.85 H 5.17 $2CH_3O$ 39.75 Gef. C 54.03 H 5.13 CH_3O 39.68

Entmethylierung des Dimethoxy- γ -pyrons: 1.2 g der Verbindung IX erhitzte man mit 8 ccm Eisessig + 8 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) 1 Stde. bei 130–140° unter Rückfluß; anschließend wurden 12 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Den Rückstand versetzte man so lange mit Schwefliger Säure, bis kein Jod mehr nachweisbar war. Nach der Neutralisation mit Kaliumhydroxyd wurde erschöpfend mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Lösungsmittels der feste Rückstand bei 0.1 Torr sublimiert. Weiße Kristalle vom Schmp. 202°, die mit Eisen(III)-chlorid eine kirschrote Färbung gaben, wurden in einer Ausbeute von 25% d.Th. erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Entacetylierung (s.o.) erhaltenen reinen 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyron ergab keine Erniedrigung.

Hydrierungen. a) mit Platin als Katalysator: In absol. Methanol gelöst, ließ sich das 3.5-Dioxy- γ -pyron mit Platin als Katalysator nur sehr langsam hydrieren. Nach Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen, vom Katalysator abfiltriert und das überschüss. Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand blieb ein gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. In methanol. Lösung zeigte dieses Reaktionsprodukt mit Eisen(III)-chlorid im ersten Augenblick eine blauviolette Färbung, die aber schnell wieder verschwand. Auch gegen Tillmanns Reagens konnten wir eine Reduktionswirkung feststellen. Es mußte also eine Endiol-Gruppierung vorliegen. Beim Versetzen der alkohol. Lösung der hydrierten Verbindung mit Phenylhydrazin konnte nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad ein Reaktionsprodukt XII isoliert werden, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol in Form roter Nadeln vom Schmp. 175° anfiel. Wie die Analyse zeigte, handelt es sich um das Osazon des 3.4.5-Trioxo- $\Delta^{3,4}$ -dihydropyrans; Ausb. 50–60% d.Theorie.

$C_{17}H_{18}O_2N_4$ (310.4) Ber. C 65.78 H 5.85 N 18.05 Gef. C 65.77 H 5.52 N 18.17

b) mit Raney-Nickel als Katalysator: Mit Raney-Nickel als Katalysator ließen sich sowohl das reine Produkt als auch die methylierte und acetylierte Verbindung schneller hydrieren als bei Verwendung von Platin als Katalysator. In allen drei Fällen wurden 3 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Die Reaktionsprodukte waren ölig und konnten bis jetzt nicht zur Kristallisation gebracht werden. Wir haben das hydrierte reine Produkt im Hochvakuum destilliert. Es erwies sich als ein fast farbloses Öl von sirupartiger Konsistenz, das bei $1/100$ Torr und 91–92° übergang. Die Verbindung hatte einen süßlichen Geschmack und zeigte mit Eisen(III)-chlorid keine Reaktion mehr; die Ausbeute betrug 17% d.Theorie.