

verdienen vom Standpunkt der Pfeifferschen Theorie der Racemate und vom Standpunkt der Theorie der partiellen Racemie noch eingehendere Untersuchung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ehrerbietigst für die Gewährung von Mitteln.

36. F. Arndt und Ella Schauder: Konfigurations-Bestimmung der 2.6-Diphenyl-penthianone.

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von G. Vavon und J. Flurer¹⁾ wird das den Autoren vorliegende α, α' -Dipropyl-cyclopentanon (I) dadurch als *cis*-Form erwiesen, daß bei Reduktion zu Dipropyl-cyclopentanol zwei Isomere des letzteren auftreten. Diese Abhandlung, die uns erst jetzt bekannt wird, veranlaßt uns, eine kleine Untersuchung mitzuteilen, die, vor einigen Jahren ausgeführt, in der Dissertation der einen von uns²⁾ ausführlicher beschrieben ist und auf einem ganz ähnlichen Gedankengange beruht.

Es handelt sich um das 2.6-Diphenyl-penthianon (II). Im Unterschied zu der Untersuchung der französischen Autoren lag uns bereits dieses cyclische Keton selber in zwei isomeren Formen vom Schmp. 113–114° bzw. 87–88° vor, deren Darstellung durch Einlagerung von Schwefelwasserstoff in Dibenzal-aceton seinerzeit³⁾ beschrieben wurde. Damals wurde auch bewiesen, daß die Isomeren sich durch *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Phenyle zur Ringebene unterscheiden. Diese Beweisführung gab aber keinen Aufschluß darüber, welche der beiden Formen die *cis*- und welche die *trans*-Form ist. Zur Entscheidung dieser Frage, an der uns aus hier nicht zu erörternden Gründen gelegen war, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Das cyclische Keton II wurde mittels Methyl-magnesiumbromids in das cyclische Carbinol III überführt. Dabei konnten aus der *cis*-Form von II zwei verschiedene Carbinole III entstehen, je nachdem Hydroxyl oder Methyl mit den Phenylen an derselben Seite der Ringebene steht; die *trans*-Form von II konnte dagegen nur ein Carbinol III liefern⁴⁾, das von den beiden anderen verschieden sein mußte. Wird aus III mittels Phosphorpentoxyds Wasser abgespalten, so kann entweder IV oder V entstehen. In beiden Fällen muß der durch die Umwandlung von II in III neu aufgetretene Stereoisomerie-Faktor verschwinden, denn das Methyl in

¹⁾ G. Vavon und J. Flurer, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 763 [August 1929].

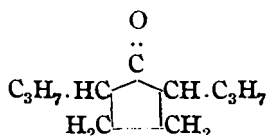
²⁾ Ella Schauder, Über Halochromie und Stereoisomerie des Diphenyl-penthianons, Dissertat., Breslau 1929. — Dort nähere Angaben über Analysen-Daten usw.

³⁾ Arndt, Nachtwey, Pusch, B. 58, 1633 [1925]. Das Tetrahydro-thiopyron wurde dort „Thiopyranon“ genannt. Inzwischen ist von Bennet, Journ. chem. Soc. London 1927, 195, der Name „Penthianon“ vorgeschlagen worden, den wir wegen seiner größeren Kürze übernehmen.

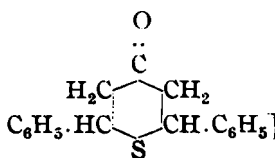
⁴⁾ Zwar sind auch hier verschiedene Konfigurationen möglich; aber diese bedeuten optische Isomere, die bei den synthetischen Darstellungen nicht auftreten. Man beachte, daß die *cis*-Form von II die *meso*-Form, die *trans*-Form die *racem.* Form bedeutet.

IV liegt in der Ringebene, das Methylen in V spielt sterisch die gleiche Rolle wie der Carbonyl-Sauerstoff in II. Da ferner aus den drei Formen von III unter gleichen Bedingungen zweifellos entweder stets IV oder stets V entsteht, so mußte also aus den beiden Formen von III, die aus der *cis*-Form von II entstehen, das gleiche Wasser-Abspaltungsprodukt erhalten werden, aus der Form von III, die aus der *trans*-Form von II entsteht, ein von jenem verschiedenes Wasser-Abspaltungsprodukt.

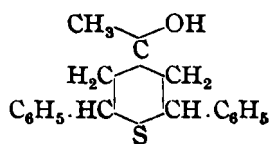
Tatsächlich lieferte nun das Keton II vom Schmp. 113–114° zwei Carbinole III, die zwar nicht quantitativ voneinander getrennt, aber doch beide aus dem Gemisch in reinem, konstant schmelzenden Zustande isoliert werden konnten. Mit Phosphorpentoxyd wurde aus beiden in 50-proz. Ausbeute das gleiche Wasser-Abspaltungsprodukt erhalten. Aus Gründen, die in der angezogenen Dissertation angeführt sind, besitzt es wahrscheinlich die Konstitution IV. Das Keton II vom Schmp. 87–88° lieferte mit Methylmagnesiumbromid ein nicht krystallisierbares Produkt, über dessen Einheitlichkeit also zunächst nichts auszusagen war. Aus diesem wurde aber mit Phosphorpentoxyd in der gleichen Ausbeute wie oben ein wohlcharakterisierter Stoff erhalten, der von dem obigen Wasser-Abspaltungsprodukt im Schmelzpunkt verschieden war, in Zusammensetzung und Verhalten mit ihm übereinstimmte. Somit besteht kein Zweifel, daß die höherschmelzende Form von II die *cis*-Form, die niedrigerschmelzende Form die *trans*-Form ist. Dies Ergebnis überraschte zunächst; ein Zweifel an seiner Richtigkeit läßt sich aber aus der Lage der Schmelzpunkte nicht herleiten: Werden nämlich die beiden Penthianone II nach Clemmensen zu den entsprechenden Penthianen (VI) reduziert, so schmilzt das aus dem niedriger schmelzenden Penthianon erhaltene Penthian höher als das aus dem höher schmelzenden Penthianon erhaltene.



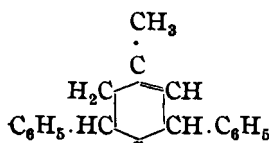
I.



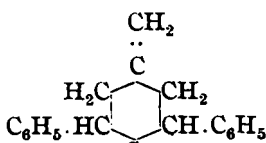
II.



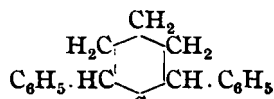
III.



IV.



V.



VI.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-2.6-methyl-4-penthianol-4 (III).

1. Formen aus dem Diphenyl-penthianon vom Schmp. 113 bis 114°: Eine aus 5.7 g Methylbromid und 1.4 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Methylmagnesiumbromid wurde tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung von 2.7 g Diphenyl-penthianon in 100 ccm absol.

Äther zugefügt, nach Behandeln mit Eis und dann mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure die Äther-Schicht getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende gelbliche Öl krystallisierte auf Zusatz von Ligroin. Ausbeute an diesem Rohprodukt 2.7 g = 90% der berechneten. Das daraus nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin (Schmp. 80–100°) erhaltene Produkt war ein Gemisch beider Formen; die Mutterlauge davon gab nach Einengen die eine Form in derben, farblosen Krystallen, deren Schmp. 90 bis 91° sich beim Umkrystallisieren nicht änderte. Die obige erste Krystallisation wurde 5–6-mal aus Ligroin umkrystallisiert und so zuletzt in feinen, farblosen Nadelchen vom konstanten Schmp. 173° erhalten. Die Mutterlauge dieser Krystallisationen lieferten Gemische, die nicht getrennt werden konnten. Beide Formen (Schmp. 90–91° und 173°) sind sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit blautichig-rosaroter Farbe.

$C_{18}H_{20}OS$. Ber. C 76.0, H 7.1, S 11.3. — Gef. für Schmp. 173°: C 76.1, H 7.4, S 11.5; für Schmp. 90–91°: C 76.3, H 7.3, S 11.4.

2. Form aus dem Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87–88°: Umsetzung des Penthianons wie oben. Man erhielt ein schwach gelbliches Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Weitere Verarbeitung siehe unten.

Wasser-Abspaltungsprodukte (wahrscheinlich IV).

1. 5 g des Penthianols III vom Schmp. 90–91° wurden in Ligroin-Lösung mit 10 g Phosphorpentoxyd am Rückfluß (zuerst auf dem Wasserbade) gekocht, dann die Lösung abdekantiert und das Ligroin verdampft. Das zurückbleibende Öl krystallisierte auf Zusatz von Petroläther. Rohausbeute 2.5 g = 53% d. Th. Aus Methanol farblose, rosetten-artig angeordnete Nadeln. Schmp. 83–84°.

0.5 g des Penthianols vom Schmp. 173° wurden entsprechend behandelt. Es wurde der gleiche Stoff erhalten, Schmp. und Misch-Schmp. 83–84°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

2. Das aus dem Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87–88° erhaltene Öl wurde in Ligroin-Lösung mit 15 g Phosphorpentoxyd wie oben behandelt. Nach Verdampfen des Ligroins blieb das Produkt ölig. Der Phosphorpentoxyd-Rückstand wurde 2-mal mit Ligroin ausgekocht und das Ligroin verdampft. Die Ölrückstände wurden einzeln in wenig Aceton gelöst und diese Lösungen bei –20° angerieben. Die so erhaltenen Krystallisationen (insgesamt 50% d. Th.) gaben aus Methanol alle den gleichen, konstant bei 74–75° schmelzenden Stoff. Sonstige Eigenschaften wie bei dem unter 1. beschriebenen Isomeren.

$C_{18}H_{18}S$. Ber. C 81.1, H 6.8, S 12.1. — Gef. für Schmp. 83–84°: C 81.1, H 6.8, S 12.3; für Schmp. 74–75°: C 81.3, H 6.8, S 12.4.

2.6-Diphenyl-penthian (VI).

1. *cis*-Form: 100 g amalgamiertes Zink wurden mit soviel eines Gemisches von 2 Tln. konz. Salzsäure und 1 Tl. Wasser übergossen, daß ein Teil des Zinks aus der Flüssigkeit herausragte, und mit 15 g Diphenyl-penthianon vom Schmp. 113–114° 30 Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei

die Salzsäure alle 4–5 Stdn. erneuert wurde. Nach Erkalten wurde Lösung und Zink ausgeäthert, die Äther-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand krystallisierte auf Zusatz von Alkohol. Zur Entfernung des nicht reduzierten Penthianons wurde mehrfach aus Eisessig umgelöst, bis die Krystalle mit konz. Schwefelsäure keine Farbe mehr gaben. Ausbeute 40% d. Th. Schmp. 98°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Eisessig.

2. *trans*-Form: Aus dem Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87 bis 88° nach dem gleichen Verfahren. Schmp. 142°, sonstiges Verhalten wie bei der *cis*-Form.

$C_{17}H_{18}S$. Ber. C 80.3, H 7.1, S 12.6. — Gef. für Schmp. 98°: C 80.0, H 7.1, S 12.8; für Schmp. 142°: C 80.0, H 6.9, S 12.8.

37. Max Bergmann und Hans Machemer: Über Zwischenprodukte der Cellulose-Hydrolyse und die chemische Ermittelung ihrer Molekulargröße.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Wir haben festgestellt, daß alle faßbaren Abbauprodukte von Acetyl-cellulosen alkalische Jodlösung reduzieren. Der Jodverbrauch gibt dabei ein sehr genaues und reproduzierbares Maß für den Gehalt an freien Aldehydgruppen und für die Molekulargröße des Präparates ab. Das von R. Willstätter und G. Schudel¹⁾ angegebene Bestimmungsverfahren für Glucose und andere freie Aldehyd-Zucker erhält durch die Anwendung auf höhere und acetylierte Polysaccharide einen ausgedehnten Anwendungs-Bereich.

Wir arbeiten dabei so, daß wir mit Natronlauge die Acetyle abspalten und im gleichen Versuch, ohne Isolierung des freien Kohlenhydrates, sofort mit Jod oxydieren²⁾. Den Verbrauch an $n/10$ -Jodlösung, auf 1 g Analysensubstanz umgerechnet, nennen wir ihre Jodzahl (JZ).

Wir erläutern die Bedeutung der Jodzahl zunächst an einfachen Zuckern und Sacchariden. Die JZ ist für jeden reinen Zucker oder Acetyl-zucker eine Konstante, deren Zahlenwert stöchiometrisch durch die Molekulargröße des Kohlenhydrats und die Zahl seiner Aldehydgruppen bestimmt wird. Infolgedessen ist z. B. die JZ für Aldohehexosen (111) und Aldopentosen (133) so verschieden, daß beide Zucker-arten durch Bestimmung der JZ analytisch sicher zu unterscheiden sind. Bekanntlich versagen die Kupfer-Methoden hier vollständig.

Aus der Jodzahl eines Kohlenhydrates oder seines Acetats läßt sich sein Molekulargewicht (MG) nach der Formel $MG = 20000/JZ$ berechnen. Diese Art der chemischen Molekulargewichts-Bestimmung zeichnet sich durch bemerkenswerte Genauigkeit aus.

¹⁾ B. 51, 780 [1918].

²⁾ Bei unserer Arbeitsweise kommt also das in Freiheit gesetzte Kohlenhydrat, im Gegensatz zur Glucose-Bestimmung nach Willstätter und Schudel, zuerst mit Alkali und dann mit Jod in Berührung.