

kupferbar ist, läßt u. E. nur einen Grund als Deutung zu, nämlich den, daß die Cellulose molekulardispers in Wasser gelöst ist, und daß daher ihre isolierten Makromoleküle der Verkupferung vollkommen zugänglich sind. Die unvollständige Verkupferbarkeit der nicht in Wasser gelösten Cellulose kann ihren Grund nur in ihrer micellar-dispersen Natur haben.

Die Häufung der beschriebenen Versuchsbefunde bei der Reaktionsweise der Cellulose scheint dem Verfasser nach wie vor keine andere Möglichkeit offen zu lassen als die Anschauung, daß viele Cellulosereaktionen micellare Umsetzungen sind, und daß die Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens wie als Viscose nicht die isolierten Makromoleküle, sondern die ursprünglichen Krystallite, die Micelle, enthalten.

Über die Natur und den Bau der Cellulosekrystallite kann vom Standpunkt der von uns angestellten Versuche wenig ausgesagt werden. Wenn man die neuere Vorstellung der „Fransenmicelle“ an Stelle der bisher diskutierten Individualmicelle zugrunde legt, so würde die „micellaroberflächliche“ Reaktion sich wesentlich oder doch zum großen Teil in dem amorphen Fransenanteil abspielen, und der geordnete Teil des Micells würde sich an der Umsetzung ganz oder partiell nicht beteiligen. Die Annahme von Fransenmicellen würde mit unseren Versuchen und mit unserer Anschauung vom micellaren Bau der untersuchten Cellulose-Lösungen ohne Schwierigkeit vereinbar sein.

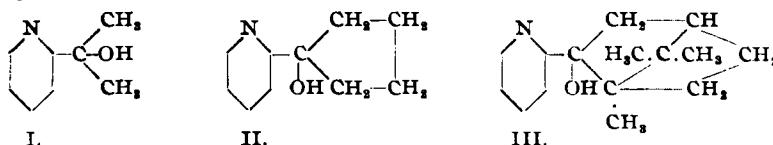
Erstmalig in seiner 225. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁶⁾ stellt Staudinger ernstliche Erwägungen über die Bedeutung der Frage „micellarer oder molekularer Bau der Cellulose-Lösungen“ an, und hier wird erstmalig anscheinend die Möglichkeit micellarer Reaktionsweise zugelassen. Diese Einstellung ist die Voraussetzung dafür, daß die einander scheinbar widersprechenden Befunde auf physikalisch-chemischem und organisch-chemischem Gebiet eine einheitliche Deutung erfahren.

Das Problem der Reaktionsweise der Cellulose geht der Lösung entgegen. Bei seiner Klärung wird sich erweisen, daß die übermolekulare, jedoch submikroskopische Struktur der Cellulose für ihr Wesen von nicht minderer Bedeutung ist als die seither fast ausschließlich betrachtete molekulare Struktur.

94. Bruno Emmert und Ernst Pirot: Eine Synthese von α -Pyridyl- und α -Chinolyl-dialkyl-carbinolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 4. März 1941.)

In einer früheren Abhandlung konnten Emmert und Asendorf¹⁾ zeigen daß beim Behandeln eines Gemisches von Pyridin und einem Keton mit Magnesium unter Zusatz von Sublimat tertiäre α -Pyridyl-carbinole von der Formel I entstehen, das Keton also, reduziert zum Alkohol-Rest, in α -Stellung des Pyridin-Kerns tritt. Während sich aber die frühere Arbeit nur mit ali-



¹⁶⁾ Staudinger u. Zapf, 1. c., S. 264.

¹⁾ B. 72, 1188 [1939]; vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 693415 (C. 1940 II, 2342).

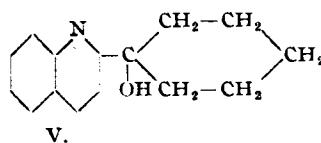
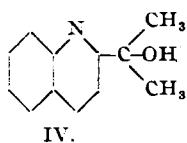
phatischen oder aromatischen Ketonen, deren Keton-Gruppe in offener Kette steht, beschäftigt, wurden jetzt auch Ring-Ketone, wie Cyclopentanon, Cyclohexanon und Campher mit Pyridin umgesetzt. Wir erhielten so: α -Pyridyl-cyclopentanol (II), α -Pyridyl-cyclohexanol (analog II), α -Pyridyl-borneol (III).

Die beiden ersten Ketone reagierten bei Anwendung von Magnesium und Sublimat zufriedenstellend mit dem Pyridin, beim Campher aber konnte die Reaktion erst dann mit annehmbarem Erfolg durchgeführt werden, als das Magnesium durch Aluminium ersetzt wurde.

Ein besonderer Beweis, daß die obigen Verbindungen (II, III) α -Substitutionsprodukte des Pyridins sind, wurde nicht erbracht, doch darf dies wegen der analogen Darstellungsweise aus der Konstitution der früher beschriebenen Verbindungen gefolgert werden.

Bisher waren die Versuche nur auf Pyridin und in der früheren Arbeit auch auf α - und β -Picolin ausgedehnt worden, wir zogen nun auch das Chinolin zu unseren Versuchen heran. Durch Umsetzung mit Aceton, beziehungsweise Methyläthylketon oder Cyclohexanon erhielten wir: α -Chinolyl-dimethyl-carbinol (IV), α -Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol (analog IV), α -Chinolyl-hexanon (V).

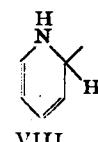
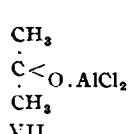
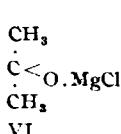
Die Reaktion verlief hier zunächst mit sehr geringer Ausbeute, und wir gelangten erst zu einem zufriedenstellenden Umsatz, als ein großer Über-



schuß von Aluminium und viel Sublimat angewandt wurden. Das Aluminium wurde überdies mit Jod aktiviert. Es schien immerhin wünschenswert, bei den Chinolin-carbinolen einen Konstitutionsbeweis zu erbringen und insbesondere mit Sicherheit festzustellen, ob auch hier, wie bei den Pyridin-Derivaten, dem Chinolin der Carbinol-Rest in α -Stellung angegliedert ist. Der Beweis wurde so erbracht, daß α -Chinolyl-dimethyl-carbinol (IV) auch auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Chinolin- α -carbonsäure-methylester (Chinaldinsäureester), also nach der Grignardschen Synthese hergestellt wurde.

Nachdem bisher die Substitution sowohl beim Pyridin und Picolin als auch beim Chinolin stets in α -Stellung stattgefunden hatte, war die Frage naheliegend, ob nicht beim Ersatz der beiden α -ständigen Wasserstoff-Atome des Pyridins durch Methyl-Gruppen die Reaktion zur γ -Stellung gedrängt wird. Es war das nicht der Fall, denn beim Behandeln eines Genisches von α , α' -Lutidin und Aceton mit Aluminium und Sublimat trat keine Reaktion ein.

Was die Deutung der Reaktion anbelangt, so scheint die früher diskutierte Annahme, daß aus dem Aceton Radikale der Formel VI (bzw. VII) und zugleich aus dem Pyridin Radikale VIII sich bilden und diese sich zunächst



zum α -[Dihydro-pyridyl]-dimethyl-carbinol vereinigen, nun auch deshalb auszuscheiden, weil nach weiteren Versuchen²⁾ Pyridin durch Magnesium mit Sublimat nicht oder nicht nennenswert verändert wird. Die zweite früher geäußerte Hypothese, nach der ein Radikal VI das α -ständige Wasserstoff-Atom des Pyridins unter Bildung von Chlormagnesiumisopropylat an sich nimmt und dann ein zweites derartiges Radikal an die Stelle dieses Wasserstoff-Atoms tritt, hätte zur Folge, daß sich bei der Hydrolyse der Umsetzungsprodukte Isopropylalkohol bilden müßte. Dagegen spricht der folgende Versuch: Aceton, Pyridin, Magnesium und Sublimat wurden in Anisol miteinander umgesetzt. Nach der Reaktion wurden das überschüssige Aceton und Pyridin, z. Tl. auch das Anisol abdestilliert. Der Rückstand wurde wieder mit Anisol verdünnt, diese Lösung mit Eis und Salzsäure hydrolysiert und darauf viel Natriumsulfat zugesetzt. Nun wurde die Anisolschicht abgehoben und destilliert. Es wurde festgestellt, daß bis zum Siedepunkt des Anisols fast nichts überging, also kein Isopropylalkohol entstanden war³⁾.

Über den Reaktionsverlauf lassen sich also noch keine bestimmten Aussagen machen. Vielleicht spielen nicht Radikale, sondern metallorganische

Verbindungen des Acetons etwa von der Formel $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{MgCl} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$ dabei eine CH_3 Rolle und reagieren, mit dem Pyridin analog, wie dieses bei den Metallalkylen bekannt ist⁴⁾.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß die Reaktion nach den bisherigen Versuchen nicht mit dem gewünschten Erfolg durchgeführt werden konnte bei Keton-säureestern, wie Brenztraubensäureester, Acetessigester, Lävulinsäureester, Diketonen, wie Benzil, Benzoylacetone, Dibenzoylmethan, Aldehyden, wie Butyraldehyd, Benzaldehyd. Ungesättigte Ketone zeigten starke Verharzung. Ebenso waren Versuche vergeblich, an Stelle von Pyridin Benzalanilin zu verwenden, welches wie jenes die Gruppe $-\text{CH}=\text{N}-$ enthält. Auch hier trat Verharzung auf. Naphthalin, an Stelle von Pyridin gesetzt, reagiert überhaupt nicht.

Beschreibung der Versuche.

tert.- α -Pyridyl-cyclopentanol.

In der früher beschriebenen⁵⁾ Apparatur wurden 10 g Magnesium-Späne mit 100 g über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin überschichtet und zur Aktivierung des Magnesiums ein Körnchen Jod zugefügt. Nun wurden 20 g einer Lösung von 15 g Sublimat in 100 g Cyclopentanon vom Sdp. 129° unter ständigem Röhren zugegeben. Beim Erwärmen des Gemisches bis etwa zum Sieden begann die Reaktion, die dann durch zeitweise Kühlung gemäßigt werden mußte. Nachdem nach und nach das gesamte Cyclopentanon zugegeben war, wurde 5 Stdn. auf dem Wasserbade er-

¹⁾ Einen ersten derartigen Versuch vergl. bei Asendorf, Dissertat. Würzburg 1938 (D 20).

²⁾ Durch einen Vergleichsversuch wurde festgestellt, daß eigens zugesetzter Isopropylalkohol so nachweisbar ist.

³⁾ Vergl. Ziegler u. Zeiser, B. 63, 1847 [1930]; Bergstrom u. Allister, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2845 [1930].

⁴⁾ B. 72, 1190 [1939].

wärmt. Nach einigem Abkühlen wurde die tiefbraune Lösung in einen Überschuß verd. eiskalter Kalilauge gegossen, das sich abscheidende Öl ausgeäthert und mit Pottasche oder auch Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation unter 13 mm wurde zunächst die Fraktion zwischen 130° und 145° aufgefangen, die beim Abkühlen zum Krystallbrei erstarnte. Nach Abpressen wurde noch mehrmals destilliert. Sdp.₁₃ 137—138°. Nun wurde das Carbinol mehrmals aus Petroläther unkristallisiert. Prismen vom Schmp. 84°. Gut löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

16.67 mg Sbst.: 45.0 mg CO₂, 11.75 mg H₂O. — 24.6 mg Sbst.: 1.80 ccm N₂ (17°, 737 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. C 73.57, H 8.03, N 8.58. Gef. C 73.62, H 7.89, N 8.35.

Aus höheren Fraktionen des obigen Reaktionsprodukts wurde das Pinakon des Cyclopentanon, das 1.1'-Dioxy-dicyclopentyl vom Schmp. 108° isoliert.

tert.- α -Pyridyl-cyclohexanol.

Die Reaktion wurde, wie oben, in Gang gesetzt, nur trat an Stelle von Cyclopentanon Cyclohexanon. Nach dem Eingießen in Kalilauge wurde zunächst zentrifugiert und dann ausgeäthert. Der Hauptlauf destillierte bei 140—150°/12 mm. Er erstarnte zum großen Teil krystallinisch. Nach dem Abpressen ging unter 13 mm die Hauptmenge bei 143—144° über. Aus Petroläther krystallisiert das so gewonnene α -Pyridyl-cyclohexanol in kurzen, 4-seitigen Prismen vom Schmp. 43°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol. Ausb. 30 g.

62.8 mg Sbst.: 171.4 mg CO₂, 47.5 mg H₂O.

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.52, H 8.54. Gef. C 74.43, H 8.46.

Aus den höher siedenden Fraktionen 150—180°/13 mm wurde hier analog wie beim vorhergehenden Versuch Cyclohexanon-pinakon (1.1'-Dioxy-dicyclohexyl) gewonnen.

α -Pyridyl-cyclohexen-(1?).

Zu 3 g α -Pyridyl-cyclohexanol wurden tropfenweise und unter Rühren 6 g konz. Schwefelsäure gegeben, wobei die Temperatur rasch anstieg. Zuletzt wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde auf Eis gegossen und vorsichtig alkalisch gemacht. Das α -Pyridyl-hexen wurde durch Ausäthern gewonnen.

Bei anderen Versuchen wurde die Wasser-Abspaltung mit Kaliumbisulfat bei 150° bewirkt. Sdp. 259°. Die Substanz entfärbt Brom und Kaliumpermanganat sofort.

71.9 mg Sbst.: 218.3 mg CO₂, 53.0 mg H₂O.

C₁₁H₁₃N. Ber. C 82.96, H 8.23. Gef. C 82.80, H 8.25.

tert.- α -Pyridyl-borneol.

100 g „synthetischer Campher“ wurden in wenig Pyridin gelöst und über 25 g Aluminium-Gries geschichtet. Es wurde erwärmt und unter ständigem Rühren anteilweise eine heiße Lösung von 50 g Sublimat in 100 g Pyridin zugesetzt. Einige Körnchen Jod leiteten die Reaktion ein, welche unter starker Selbsterwärmung verlief, so daß mehrere Male gekühlt werden mußte. Schließlich wurde noch 10 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die

etwas erkaltete Reaktionsmasse wurde in mit viel Eis versetzte Salzsäure gegeben. Es wurde nun so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der noch unveränderte Camphor entfernt war. Dann wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Bei 12 mm wurde der Hauptlauf zwischen 150 und 160° aufgefangen, bei nochmaliger Destillation ging die Hauptmenge des α -Pyridyl-borneols als dickliche, nicht erstarrende Flüssigkeit bei 155—157/12 mm über. Ausbeute 15 g oder 5% der Theorie bezogen auf Pyridin. Wurde bei der Reaktion ein sehr viel größerer Überschuß von Aluminium-Gries verwendet, so erhöhte sich die Ausbeute geringfügig.

62.8 g Sbst.: 179.75 mg CO_2 , 50.55 mg H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 77.87, H 9.16. Gef. C 78.08, H 9.01.

α -Chinolyl-dimethyl-carbinol.

Zu 25 g Aluminium-Gries, 100 g frisch destilliertem Chinolin und einem Körnchen Jod wurden 20 ccm einer warmen Lösung von 50 g Sublimat in 100 g Aceton gegeben. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad in Gang gesetzt, dann wurden, um die Reaktion zu mäßigen, allmählich 100 ccm Toluol zugefügt, wenn nötig, auch von außen gekühlt. Ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels (Toluol) trat fast völlige Verharzung ein. Nachdem die Aceton-Sublimat-Lösung nun noch ganz zugesetzt war, wurde 15 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Aluminium völlig zerfallen war. Nun wurde in Kalilauge und Eis gegossen, die ausgeätherten Stoffe wurden fraktioniert. Sobald dabei Zersetzungerscheinungen auftraten, wurde im Hochvak. bei einem abgelesenen Druck von 0.2 bis 0.3 mm weiter destilliert und die Fraktion von 120—125°, die das Carbinol enthielt, getrennt aufgefangen. Sie wurde nochmals destilliert und dann zur weiteren Reinigung in Benzol-Lösung ins Pikrat übergeführt. Aus diesem wurde nach mehrfacher Umkristallisation durch Versetzen mit Natronlauge das Carbinol gewonnen. Nach nochmaligem Destillieren erstarrte es völlig. Schmp. nach wiederholter Umkristallisation aus Petroläther 67°. Glänzende, langgestreckte, 4-seitige Prismen, ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ausb. gegen 40 g.

25.02 mg Sbst.: 70.8 mg CO_2 , 15.6 mg H_2O . — 24.0 mg Sbst.: 1.55 ccm N_2 (22°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 76.96, H 7.00, N 7.49. Gef. C 77.17, H 6.97, N 7.34.

Pikrat: 4-seitige Prismen. Schmp. 110°.

Zum Vergleich der Eigenschaften wurde das α -Chinolyl-dimethyl-carbinol noch auf einem weiteren Weg gewonnen. Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid aus 1.8 g Magnesium, 11.5 g Methyljodid und 20 g Äther wurden 5 g Chinolinsäure-methylester, der in wenig Äther aufgenommen war, getropft. Jeder Tropfen erzeugt an der Einfallstelle einen grünen Niederschlag, der beim Schütteln wieder verschwindet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kalilauge zersetzt, der Abdampfrückstand der äther. Auszüge erstarrte sofort. Schmp. des so gewonnenen Carbinols nach Umkristallisieren 67°. Mischschmp. 67°.

α -Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol.

Die Reaktion wurde ganz analog wie oben durchgeführt, nur trat an Stelle des Acetons Methyläthylketon. Die Reinigung erfolgte auch hier durch

Destillation im Hochvakuum (Sdp. 126—128° bei einem abgelesenen Druck von 0.1 mm) und über das Pikrat. Das Carbinol ist bei Zimmertemperatur flüssig. Ausb. 35 g.

51.55 mg Sbst.: 147.0 mg CO₂, 33.9 mg H₂O.

C₁₅H₁₅ON. Ber. C 77.56, H 7.52. Gef. C 77.77, H 7.34.

Pikrat: Kleine Prismen. Schmp. 92—93°.

tert.-α-Chinolyl-hexanol.

Verwendet wurden 100 g Chinolin, 100 g Cyclohexanon, 50 g Aluminium-Gries, 50 g Sublimat und 100 g Toluol. Die Fraktion, welche das α-Chinolyl-hexanol enthielt, ging bei 0.4 mm zwischen 200 und 250° über. Sie wurde über das Pikrat gereinigt. Zuletzt wurde aus Petroläther umkristallisiert. Verwachsene Prismen. Schmp. 66°.

29.5 mg Sbst.: 85.7 mg CO₂, 19.9 mg H₂O.

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 79.24, H 7.54. Gef. C 79.23, H 7.54.

Pikrat: Kleine Prismen. Schmp. 145°

95. Burckhardt Helperich und Hellmut Jochinke: Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe, IV. Mitteilung *).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. März 1941.)

Vor einiger Zeit wurde die Herstellung einer Verbindung aus 1,2-Monoaceton-3-mesyl-5,6-diacetyl-glucofuranose und Bromwasserstoff in Eisessig beschrieben, der damals¹⁾ die Zusammensetzung einer „normalen“ 3-Mesyl-acetobrom-glucofuranose zugeschrieben wurde. Dies stand in Analogie mit entsprechenden von Ohle und seinen Mitarbeitern hergestellten 3-Tosyl-Derivaten²⁾.

Bei genauer Untersuchung, vor allem bei den Versuchen zur Herstellung von normalen Glucofuranosiden aus der Bromverbindung stellte es sich aber heraus, daß dieser die Formel einer α-Brom-äthyliden-Verbindung zukommt (I. der Formelübersicht), ebenso wie der aus ihr leicht herstellbaren Methoxy-Verbindung (II). Die Gründe dafür sind die folgenden:

Die Acetobrom-Verbindung geht in ungewöhnlich einfacher Weise, in Methanol bei Zusatz von Pyridin, unter Austritt von Bromwasserstoff in eine Methoxy-Verbindung über, die neben dem Mesyl in 3-Stellung und den beiden Acetylgruppen in 5- und 6-Stellung noch ein weiteres Acetyl trägt. Dieses erweist sich als alkalifest, während die beiden anderen leicht abgespalten werden. Dieser Methoxy-Verbindung kommt demnach nicht die Zusammensetzung eines „normalen“ 3-Mesyl-triacetyl-glucofuranosids zu, sondern ebenfalls die eines Äthyliden-Derivats (II). Bei der Umsetzung der Mesyl-acetyl-Verbindung I mit Silbercarbonat und Wasser entsteht in schwieriger Reaktion, unter Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff, eine Mesyl-triacetyl-Verbindung der Glucofuranose, die recht empfindlich ist und Mutar-

*) III. Mitteil.: B. 73, 1049 [1940].

¹⁾ B. Helperich, H. Dressler u. R. Griebel, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 298 [1939].

²⁾ B. 61, 1875 [1928].