Zersetzung des Cymolperoxyds.

Eine kleine Menge des Natriumsalzes wurde in Wasser aufgenommen und nach erfolgter Hydrolyse das Gemisch zum Kochen erhitzt. Die auftretenden öligen Tröpfchen wiesen den typischen Geruch des Cuminaldehyds auf. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, nach dessen Abtreiben mit etwas Methylalkohol, Semicarbazid und Natriumacetat auf dem Wasserbad behandelt. Nach dem Erkalten wurde von den hellen, atlasglänzenden Plättchen abgesaugt, welche bei 210° schmolzen und mit dem Semicarbazon des Cuminaldehyds vom Schmp. 211° keine Depression gaben.

Eine weitere Probe des Natriumsalzes wurde mit verd. NaOH versetzt, etwas Alkohol zugegeben, $^1/_2$ Stde. unter Rückfluß gekocht und anschließend mit Wasserdampf destilliert, wobei der durch Cannizzarosche Reaktion entstandene Cuminalkohol abgetrieben wurde. Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnten mit HCl bräunliche Flocken ausgefällt werden, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol—Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form fast farbloser Plättchen vom Schmp. 113° erhalten wurden und sich durch Krystallform und Mischprobe als identisch mit Cuminsäure erwiesen.

---

277. E. Clar: Die Zinkstaubschmelze. Eine neue Methode zur Reduktion organischer Verbindungen (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. von E. Clar, Herrnskretschen, Sudetenland.]

(Eingegangen am 22. Juli 1939.)

Die Zinkstaubdestillation von A. von Baeyer hat sich zur Konstitutionsermittlung organischer, besonders aromatischer Verbindungen außerordentlich wertvoll erwiesen. Leider ist ihre Anwendung auf flüchtige Körper beschränkt, so daß eine größere Anzahl von hochmolekularen Chinonen, z. B. Violanthron, Isoviolanthron, Pyranthron u. a., so nicht und andere Chinone nur in sehr schlechter Ausbeute in die entsprechenden Grundkohlenwasserstoffe übergeführt werden konnten.

Deshalb ist versucht worden, aus den zu reduzierenden Chinonen auf anderen Wegen zunächst hydroaromatische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, die dann durch Überleiten über erhitztes Kupfer zu aromatischen dehydriert wurden[1]). Abgesehen von der Umständlichkeit dieser Verfahren läßt sich auch auf diese Weise eine Verflüchtigung bei hoher Temperatur nicht vermeiden.

Bei meinen vergleichenden Untersuchungen über aromatische Kohlenwasserstoffe vor die Aufgabe gestellt, aus oftmals sehr kostbarem Ausgangsmaterial die Grundkohlenwasserstoffe darzustellen, gelang es mir, ein einfaches Verfahren zu finden, das allen Ansprüchen hinsichtlich Einfachheit und guter Ausbeuten genügt.

Es hat sich gezeigt, daß Zinkstaub schon bei niedriger Temperatur (200—290°) sehr stark reduzierend wirkt, wenn er in einer Schmelze von NaCl-$ZnCl_2$ angewandt wird. Das Kochsalz erniedrigt den Schmelzpunkt des Chlorzinks, das die Oxydschicht von den Zinkteilchen entfernt und die

[1]) E. Clar u. Fr. John, B. **62**, 3027 [1929]; Scholl u. Meyer, B. **67**, 1229, 1236 [1934].

Oberfläche aktiv erhält. Es ist zweckmäßig, nicht ganz trocknes Chlorzink zu verwenden, da ein geringer Wassergehalt der Wasserstoff-Entwicklung günstig ist. Die Reduktion eines Chinons oder eines Derivates ist in wenigen Minuten vollständig. Das Fortschreiten der Reaktion ist meistens sehr gut an der Farbe der Schmelze zu erkennen, da die Chinone mit Chlorzink, worin sie gut löslich sind, charakteristische Färbungen geben, die mit der Reduktion verschwinden und durch die Farben der Kohlenwasserstoffe ersetzt werden.

Die Ausbeuten betragen oft bis 90% an schmelzpunktsreinen und, was noch wichtiger, an spektralreinen Kohlenwasserstoffen.

Das Verfahren der Zinkstaubschmelze[2]) wurde von mir vor 6 Jahren ausgearbeitet, kann jedoch aus technischen Gründen erst jetzt nach der Patentierung mitgeteilt werden. Es ist so einfach, daß es schon im Reagensglas über freier Flamme unter Rühren mit einem Thermometer als Vorlesungsversuch vorgeführt werden kann. Im folgenden sollen nur einige Beispiele mitgeteilt werden, während die Anwendung im Zuge neuer Synthesen später veröffentlicht wird.

Bisweilen kann bei der Zinkstaubschmelze die Bildung bimolekularer Produkte beobachtet werden, z. B. Bianthryl neben Anthracen aus Anthrachinon, 9.9'-Diphenanthrylen-(10.10')-oxyd neben Phenanthren aus Phenanthrenchinon. Die Trennung der Produkte gelingt leicht nach dem Auflösen der Schmelze in verd. Salzsäure durch Krystallisation. In den meisten Fällen dürfte die Vakuumsublimation im indifferenten Gasstrom, sofern dies die Körper vertragen, wegen der Reinheit der Sublimate das Gegebene sein.

Wie aus der Bildung des Diphenanthrylen-oxyds ersichtlich, wird bei der Zinkstaubschmelze wie bei der Zinkstaubdestillation aromatisch gebundener Äther-Sauerstoff nicht entfernt.

Die Bildung bimolekularer Reduktionsprodukte nimmt zu, wenn trocknes Chlorzink und kein Kochsalz verwendet wird. Sie kann bis 25% betragen.

Die Zinkstaubschmelze dürfte trotz der energischen Reduktionswirkung wegen der verhältnismäßig niedrigen Temperatur das schonendste Verfahren sein, um von sauerstoffhaltigen Verbindungen direkt zu den aromatischen Grundkörpern zu gelangen. Es ist zu hoffen, daß sie insbesondere bei der Konstitutionsermittlung kostbarer Naturprodukte wertvolle Dienste leisten wird.

Beschreibung der Versuche.

Diphenylmethan und Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenon.

In einer Rührapparatur mit absteigendem Kühlrohr, die sich in einem Öl- oder Metall-Bad befindet, bringt man 1 Tl. Benzophenon, 1 Tl. Natriumchlorid, 5 Tle. Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub zum Schmelzen. Man erhöht unter Rühren innerhalb von einigen Minuten die Temperatur von 220° bis auf 290°. Das Diphenylmethan destilliert unter mäßigem Schäumen ab. Durch Evakuieren werden die letzten Reste davon entfernt. Es kann durch nochmalige Destillation weiter gereinigt werden.

Die Schmelze wird in verd. Salzsäure gelöst und der Rückstand nach Waschen und Trocknen im Vak. im CO_2-Strom sublimiert. Man erhält eine kleine Menge farbloser Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wie Tetraphenyl-äthylen bei 221° schmelzen.

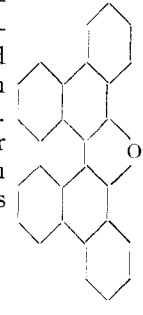
[2]) Diese Bezeichnung wurde der Einfachheit halber gewählt. Sie ist ebensowenig korrekt wie die Bezeichnung Zinkstaubdestillation.

Anthracen und 9.9'-Bianthryl aus Anthrachinon.

1 Tl. Anthrachinon, 5 Tle. schwachfeuchtes Chlorzink, 1 Tl. Natriumchlorid und 1 Tl. Zinkstaub werden bei 210° unter Rühren geschmolzen. Man steigert die Temperatur in wenigen Minuten auf 280°. Die Schmelze einschließlich des an die kälteren Teile der Wandung sublimierten Anthracens wird in verd. Salzsäure gelöst. Es ist nicht nötig, daß der überschüssige Zinkstaub ganz aufgelöst wird. Nach Waschen und Trocknen wird der Rückstand im Vak. im CO_2-Strom fraktioniert sublimiert. Die Trennung von Anthracen und Bianthryl ist so leicht zu erreichen. Obwohl die Sublimation die beste Reinigung ist, kann auch durch Krystallisation allein unschwer Trennung und Reinigung erzielt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 0.8 Tle. Anthracen und 0.1 Tl. Bianthryl. Das Verhältnis ändert sich mit dem Feuchtigkeitsgehalt des Chlorzinks. Das so gewonnene farblose Anthracen hat den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 215° und das schwachgelbe Bianthryl aus Eisessig-Benzol schmilzt bei 310° (unkorr., evak. Röhrchen)[3]).

Phenanthren und 9.9'-Diphenanthrylen-(10.10')-oxyd aus Phenanthrenchinon.

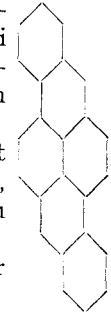
1 Tl. Phenanthren-chinon, 1 Tl. Natriumchlorid, 5 Tle. Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub werden zusammen gepulvert und wie beim vorigen Beispiel unter Rühren verschmolzen. Nach derselben Aufarbeitung der Schmelze erhält man etwa 0.8 Tle. reines Phenanthren und etwa 0.1 Tl. 9.9'-Diphenantrylen-(10.10')-oxyd (nebenstehende Formel). Letzteres krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp. 299°, die sich in konz. Schwefelsäure langsam hellgrün lösen. Das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte ändert sich zugunsten des letzteren mit abnehmendem Wassergehalt der Schmelze und besonders beim Weglassen des Natriumchlorids.



5.023 mg Sbst.: 16.815 mg CO_2, 2.010 mg H_2O.
$C_{28}H_{16}O$ (368.13). Ber. C 91.27, H 4.38. Gef. C 91.30, H 4.48.

3.4,8.9-Dibenz-pyren aus 3.4,8.9-Dibenz-pyren-5.10-chinon.

1 Tl. Chinon, 1 Tl. Natriumchlorid, 5 Tle. Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub werden wie oben verschmolzen und aufgearbeitet. Nach dem Auflösen in verd. Salzsäure wird der Rückstand im Vak. im CO_2-Strom sublimiert. Es ist zweckmäßig, sich von der vollständigen Reduktion durch Verküpung einer Probe zu überzeugen. Diese fällt bei Verwendung von aus der Küpe oder aus konz. Schwefelsäure ausgefälltem Chinon fast immer negativ aus; nicht immer jedoch bei Verwendung von krystallisiertem Chinon.



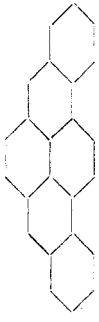
Das gelbe Sublimat wird noch aus Xylol umkrystallisiert und bildet dann goldgelbe Plättchen, die Perylen sehr ähnlich sind, sich in konz. Schwefelsäure erst carminrot, dann violett und reinblau lösen und bei 308° schmelzen (unkorr., evak. Röhrchen).

Bei gewöhnlicher Zinkstaubdestillation ist die Ausbeute sehr schlecht, bei der Schmelze über 80%.

[3]) E. Clar, B. **65**, 518 [1932].

Das Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffes siehe E. Clar[4]). Eine Hrn. Prof. J. W. Cook übergebene Probe erwies sich bei der Prüfung im Royal Cancer Hospital, London, als in hohem Grade carcinogen aktiv[5]).

4.831 mg Sbst.: 16.860 mg CO_2, 2.060 mg H_2O.
$C_{24}H_{14}$ (302.11). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 95.18, H 4.77.



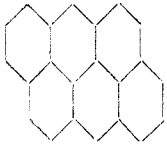
3.4,9.10-Dibenz-pyren aus 3.4,9.10-Dibenz-pyren-5.8-chinon.

Das in derselben Weise wie sein Isomeres im vorigen Beispiel dargestellte Dibenzpyren bildet grüngelbe Nadeln oder Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure blau lösen und bei 280° schmelzen[6]). Ausb. etwa 85%. Das Absorptionsspektrum s. E. Clar[4]).

3.250 mg Sbst.: 11.360 mg CO_2, 1.370 mg H_2O.
$C_{24}H_{14}$ (302.11). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 95.33, H 4.72.

Anthanthren aus Anthanthron,

dargestellt wie die vorigen, bildet, aus Xylol umkrystallisiert, goldgelbe Plättchen, die sich in konz. Schwefelsäure braun lösen und bei 261° schmelzen (unkorr., evak. Röhrchen)[7]). Es hat ein sehr interessantes Absorptionsspektrum, über das später berichtet werden wird.



5.020 mg Sbst.: 17.590 mg CO_2, 2.050 mg H_2O.
$C_{22}H_{12}$ (276.10). Ber. C 95.62, H 4.38. Gef. C 95.57, H 4.57.



Violanthren aus Violanthron.

Zu der Schmelze aus 1 Tl. Violanthron, 1 Tl. Natriumchlorid, 6 Tln. Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub bei 210—290° verwendet man zweckmäßig aus der Küpe oder aus konz. Schwefelsäure gefälltes Violanthron. Die Reaktion ist dann vollständiger und es erübrigt sich meist, das Rohprodukt auszuküpen. Den Verlauf der Reaktion erkennt man an dem Auftreten der roten Farbe des Kohlenwasserstoffs. Sublimiertes reines Violanthren[7]) bildet leuchtend rote Plättchen, die über 360° schmelzen. Ausb. etwa 85% reinster Kohlenwasserstoff.

Iso-violanthren aus Iso-violanthron.

Iso-violanthren, dargestellt wie Violanthren (Ausb. etwa 85%), bildet sublimiert tiefdunkelrote große Plättchen, die im

---

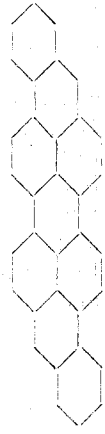
[4]) B. **69**, 1677 [1936].

[5]) J. W. Cook u. E. L. Kennaway, Amer. Journ. Cancer, Bd. **33**, Nr. 1, S. 50 [1938].

[6]) R. Scholl u. H. Neumann, B. **55**, 123 [1922], geben den Schmp. 281.5—282° an.

[7]) R. Scholl u. K. Meyer, B. **67**, 1232 [1934], geben 257° an.

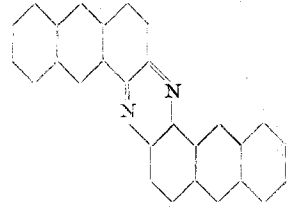
Aussehen durch ihre viel dunklere Farbe vom Violanthren[7]) deutlich unterschieden sind. Die erste Bande des Violanthrens liegt in geschmolzenem Naphthalin bei 4910 Å, die des Iso-violanthrens bei 5160 Å. Die vollständigen Absorptionsspektren werden in Kürze mitgeteilt werden. Es ist bemerkenswert, daß dem helleren Iso-violanthron das dunklere Iso-violanthren, und dem dunkleren Violanthron das hellere Violanthren enstpricht. Bei den oben beschriebenen Dibenzpyrenen und ihren Chinonen läßt sich dieselbe Beobachtung machen. Anscheinend ist es eine Regel, daß von zwei ringisomeren Kohlenwasserstoffen dem heller farbigen Kohlenwasserstoff ein dunkler farbiges Chinon entspricht und umgekehrt.



4.786 mg Sbst.: 16.800 mg CO_2, 1.830 mg H_2O.
$C_{34}H_{18}$ (426.14). Ber. C 95.74, H 4.26. Gef. C 95.74, H 4.28.

Anthrazin aus Indanthren.

Anthrazin läßt sich in der gleichen Weise wie die carbocyclischen Verbindungen darstellen. Es bildet nach der Sublimation lebhaft gelbe Nadeln. Nach R. Scholl und Berblinger[8]) ist es gelbbraun, im übrigen stimmt es mit den Angaben der Autoren überein.



2.817 mg Sbst.: 0.187 ccm N_2 (28°, 747 mm).
$C_{28}H_{16}N_2$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.39.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, bin ich für die Überlassung einiger reiner Chinone zu Dank verpflichtet.

---

278. Walter John und Philipp Günther: Synthesen von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des α-Tokopherols (II. Mitteil.).

[Aus d. Allgem. chem. Universitätslaborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 12. Juli 1939.)

In unserer I. Mitteilung[1]) beschrieben wir 3 verschiedene Verfahren zum Aufbau von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des α-Tokopherols, von denen indes nur eines gestattete, längere Seitenketten in die 2-Stellung des Chromanringsystems einzuführen. Die Umsetzung des 3.4-Dihydro-5.7.8-trimethyl-6-oxy-cumarins mit einem Gemisch von Dodecylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid führt zu einem Gemisch von 2-disubstituierten Chromanderivaten, aus denen sich das als Hauptprodukt entstehende 2-Dodecyl-2.5.7.8-tetramethyl-6-oxy-chroman verhältnismäßig leicht abtrennen läßt; in anderen Fällen bereitet die Trennung des Gemisches jedoch größere Schwierigkeit. Wir haben deshalb unsere Bemühungen zur Ausarbeitung eines Verfahrens, das niedere Homologe des α-Tokopherols mit beliebiger Seitenkette zu bereiten gestattet, fortgesetzt

[8]) B. **36**, 3444 [1903].
[1]) W. John, Ph. Günther u. M. Schmeil, B. **71**, 2637 [1938].