

2-n. NaOH. Es bilden sich am Boden des Gefäßes farblose, dickflüssig-schaumige Öltropfen, welche Sauerstoff entwickeln (konz. Lösung von Natriumsuperoxyd). Am andern Tage haben sich 2 Arten von farblosen Krystallen abgeschieden: in der Hauptmenge Prismen, daneben sechseckige Täfelchen¹⁾. Man saugt ab und wäscht erst mit Alkohol. Wäscht man dann mit Wasser nach, so lösen sich die Täfelchen, und nur die Prismen bleiben zurück in einer Ausbeute von 0.75 g. Durch Umkrystallisieren aus etwa 45 Tln. heißen Alkohols erhält man Prismen vom Schmp. 167—168°.

0.2179 g Sbst.: 0.6512 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₃. Ber. C 81.2, H 4.7.

Gef. » 81.5, » 4.8.

Bei Einwirkung von nur 2 Mol. H₂O₂ auf das doppelt ungesättigte Keton (1 g in 100 g Alkohol, 2 ccm 15-proz. H₂O₂, 4 ccm 2-n. NaOH) entstand ein viel leichter lösliches, erst durch Wasser auszufällendes Produkt, das sehr niedrig (unterhalb 60°) schmolz und schwer zu krystallisieren war.

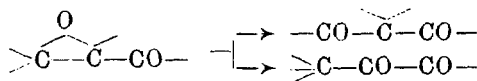
Halle a. S., Juli 1921.

267. Ernst Weitz und Alfred Scheffer: Umwandlungen der Ketoxidverbindungen; Bildung von β-Keto-aldehyden aus α,β-ungesättigten Ketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 11. August 1921.)

In der voranstehenden Abhandlung ist die Bildung der Ketoxidverbindungen aus den ungesättigten Ketonen beschrieben. Es war zu erwarten, daß in diesen Verbindungen die Oxidogruppe sich leicht zu Carbonyl umlagern läßt, und daß so entweder 1.3- oder 1.2-Diketone entstehen:

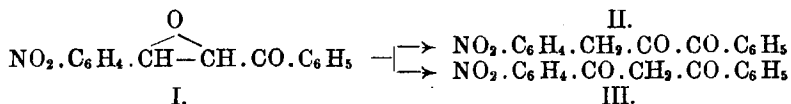


Mit den früher auf anderem Wege erhaltenen Oxidverbindungen aus der Gruppe des Benzal-acetophenons sind diese beiden Umwandlungen bereits ausgeführt worden. Schon J. Wislicenus²⁾ erwähnt die Umwandlung des — damals noch nicht sicher aufgeklärten —

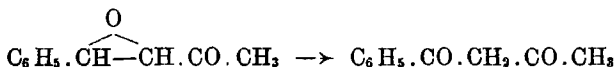
¹⁾ Die Täfelchen sind alkalihaltig, sie entwickeln in wäßriger Lösung und viel stärker beim Ansäuern ein Gas, gaben keine Superoxyd-Reaktion mit Chromsäure; ihre Natur ist noch nicht aufgeklärt.

²⁾ A. 308. 220 [1899].

α -Phenyl- β -benzoyl-[α, β -oxido-äthans] durch konz. H_2SO_4 in Dibenzoyl-methan. Nach Bodforss¹⁾ entsteht z. B. aus dem Benzoyl-[*m*-nitro-phenyl]-oxidoäthan (I.) bei der Einwirkung von HCl-Gas (in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig) ein krystallisiertes Chlorhydrin, das beim Erhitzen im Vakuum unter HCl-Verlust das 1.2-Diketon (II.) liefert. Andererseits geht die gleiche Oxidoverbindung (I.) bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht²⁾ in das 1.3-Diketon (III.) über.

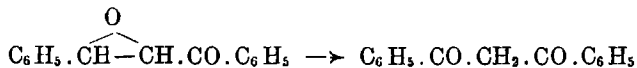


Wenn wir nun unser [Benzal-aceton]-oxyd bei Zimmertemperatur kurz mit Eisessig-Salzsäure behandeln, erhalten wir beim Aufarbeiten zunächst ein Öl, offenbar ein Chlorhydrin, das nach einiger Zeit von selbst Salzsäure verliert und in eine Krystallmasse übergeht. Der neue Körper ist isomer mit dem [Benzal-aceton]-oxyd, löst sich in Alkali, gibt mit Eisenchlorid eine intensive rotviolette Färbung und mit Kupferacetat ein krystallinisches, grüngelbes, unlösliches Salz, zeigt also die typischen Eigenschaften einer 1.3-Dicarbonylverbindung, unterscheidet sich aber von dem erwarteten Benzoyl-aceton:



sowohl durch die Farbe des Eisensalzes (rotviolett statt blutrot), wie den höheren Schmelzpunkt; auch die Mischprobe zeigt die Verschiedenheit an.

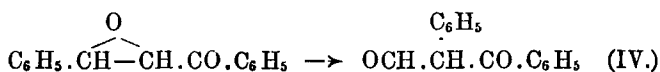
Die Aufklärung der neuen Verbindung ergab sich, als wir auch das [Benzal-acetophenon]-oxyd mit herangezogen. Dessen Behandlung mit Eisessig + HCl lieferte bisher noch nichts Definiertes; mit Eisessig + konz. Schwefelsäure hingegen entstand ein krystallinischer, fast farbloser Körper, der isomer mit [Benzal-acetophenon]-oxyd war, sich durch Löslichkeit in Alkali, Färbung mit Eisenchlorid und Bildung eines schwerlöslichen Kupfersalzes als 1.3-Dicarbonylverbindung erwies, jedoch wiederum in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften von dem erwarteten Dibenzoyl-methan:



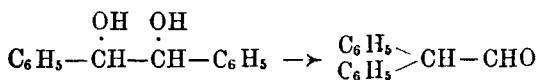
¹⁾ B. 49, 2808 ff. [1916].

²⁾ Bodforss, B. 51, 214 [1918].

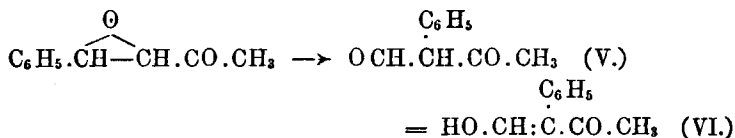
verschieden war. Das genauere Studium, besonders das Auffinden einer zweiten, leicht in die erste umwandelbaren Form (s. Versuchsteil) zeigte schließlich, daß der neue Körper identisch war mit dem sog. Formyl-desoxybenzoin (IV.), dessen interessante Keto-Enol-Isomerie von Wislicenus und Ruthing¹⁾ genauer untersucht worden ist. Bei der Bildung des Formyl-desoxybenzoin aus dem [Benzalacetophenon]-oxyd muß eine Umlagerung der Kohlenstoffkette stattgefunden haben:



Sie erinnert an die Pinakolin-Umlagerung oder noch mehr an die Umwandlung des Hydro-benzoin in Diphenyl-acetaldehyd:

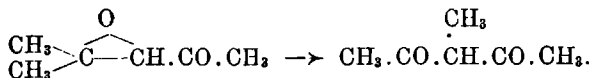


Das aus dem [Benzal-aceton]-oxyd mit HCl-Eisessig erhaltene Produkt ist dann, da es eine 1.3-Dicarbonylverbindung, aber nicht das Diketon Benzoyl-aceton ist, jedenfalls auch als β -Ketoaldehyd bzw. Oxymethylen-keton anzusprechen und als Phenyl-acetyl-acetaldehyd (V.) bzw. — wohl richtiger — als Oxymethylen-benzylmethylketon (VI.) zu formulieren:



Die an diesen beiden Beispielen beschriebene Umwandlung verspricht bei der nunmehr leichten Zugänglichkeit der Ketoxidverbindungen eine bequeme Darstellungsweise für manche, sonst nur schwer oder gar nicht erhältliche β -Ketoaldehyde zu werden.

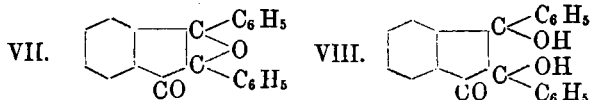
Wenn das endständige C-Atom der Oxidogruppe kein H-Atom mehr trägt, wie z. B. beim Oxyd des Mesityloxyds, kann natürlich durch die analoge Umlagerung kein Ketoaldehyd, sondern nur ein 1.3-Diketon entstehen:



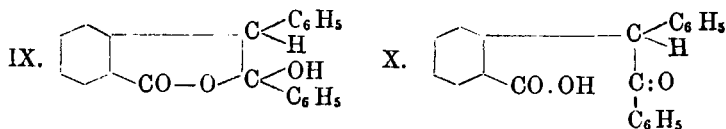
Anscheinend bleibt aber in diesem Falle die Kohlenstoffkette unverändert, und es bildet sich einfach das 1.2-Diketon. Die Reaktion muß noch genauer studiert werden.

¹⁾ A. 379, 229 ff. [1911].

Wiederum anders, und bisher noch nicht ganz geklärt, ist der Verlauf der Umwandlungen beim [1.2-Diphenyl-indenon-3]-oxyd (VII.): Durch HCl-Eisessig erhält man als Hauptprodukt eine farblose Verbindung, die 1 H₂O mehr enthält als das Oxyd, jedoch nicht einfach das Glykol VIII. sein kann, da sie sich in Al-

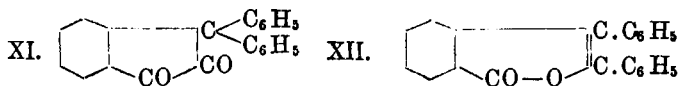


kali (nicht in Soda) löst. Eine 1.3-Dicarbonylverbindung kann ebenfalls nicht vorliegen wegen des Ausbleibens der Reaktionen mit Eisenchlorid und mit Kupferacetat. Vermutlich ist das »Hydrat« (vom Schmp. 168°) ein Oxy-lacton, etwa von der Formel IX., das sich zu einer δ -Ketosäure X. aufspalten kann, — falls nicht gar auch hier



ein Phenylkern gewandert ist.

Aus der farblosen, alkalischen Lösung fällt das Hydrat beim sofortigen Ansäuern unverändert aus, beim Erwärmen wird die alkalische Lösung gelb, und schließlich fällt ein indifferentes, intensiv gelbes Produkt (Schmp. 129°) aus, das um 1 H₂O ärmer als das Hydrat, also isomer mit dem [Diphenyl-indenon]-oxyd ist. Nach Zusammensetzung und Farbe könnte hier das 3.3-Diphenylindandion-1.2 (XI.) vorliegen, die Verbindung scheint jedoch (in Aceton)



doppeltes Molekulargewicht zu haben, gibt auch mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin.

Neben dem oben erwähnten Oxy-lacton-artigen Hydrat entsteht bei der Behandlung des [Diphenyl-indenon]-oxyds mit HCl-Eisessig ein hell strohgelber Körper, der sich als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Eisessig + Schwefelsäure auf das Oxyd bildet und wiederum isomer mit dem letzteren ist. Er löst sich auf in Natronlauge, jedoch nicht in Soda, gibt keine Eisen- und keine Kupfer-Reaktion und fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung nicht unverändert, sondern anscheinend um 1 H₂O reicher aus, ist also wohl ein »Lacton« (Schmp. 171°). Ob er die Struktur XII. hat, oder ob bei seiner Bildung kompliziertere Umlagerungen eingetreten sind, muß die nähere Untersuchung lehren.

Auf jeden Fall zeigt schon das bisher vorliegende Material, daß allein die eine Reaktion, Umlagerung der Ketoxidverbindungen durch Eisessig + Mineralsäure, sehr vielseitig verlaufen kann.

Versuche.

[Benzal-aceton]-oxyd + HCl-Eisessig: Phenyl-acetyl-acetaldehyd bezw. Oxymethylen-benzylmethylketon (V. bezw. VI.).

Zu 3.5 g [Benzal-aceton]-oxyd, in 12 ccm Eisessig gelöst, gibt man 12 ccm mit HCl-Gas gesättigten Eisessig. Die Lösung wird sofort braunrot und erwärmt sich. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. versetzt man mit Wasser, nimmt die in dunkelgrünen Tropfen am Boden sich ansammelnde Fällung in Äther auf, schüttelt die Ätherlösung gründlich mit Natriumbicarbonat-Lösung durch, bis alle freie Säure entfernt ist, wäscht mit Wasser nach und trocknet mit Natriumsulfat. Beim Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbad hinterbleibt ein braungelbes Öl, das zunächst keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es enthält Chlorwasserstoff, der durch alkoholisches Kali leicht abgespalten wird; offenbar ist es ein Chlorhydrin. Nach 1—2-tägigem Verweilen bei Zimmertemperatur gibt es von selbst reichlich Salzsäure ab und erstarrt dann schließlich zu einer dunkelbraunen Krystallmasse.

Dieselbe Umwandlung des Chlorhydrins erreicht man viel schneller, wenn man die Ätherlösung auf dem Wasserbade scharf abdampft, zuletzt unter etwas vermindertem Druck; die HCl-Entwicklung tritt dann sofort ein. Dampft man andererseits den Äther nur unvollständig ab und läßt den Rest bei Zimmertemperatur verdunsten¹⁾, so tritt die HCl-Abspaltung usw. erst mit einer weiteren Verzögerung von einigen Tagen ein.

Die Ausbeute an festem Rohprodukt beträgt reichlich 2 g. Es ist in allen organischen Mitteln äußerst leicht löslich, zur Reinigung eignet sich niedrig (bei 45—60°) siedender Petroläther. Man erwärmt die ganze Substanz kurz mit 15 ccm Petroläther (10 ccm genügen schon zum Lösen) und gießt die braungelbe Lösung, ohne zu filtrieren, von etwas an den Gefäßwänden haftendem, fast schwarzem Rückstand ab. Es scheidet sich sofort ein braunes, fest am Boden sitzendes Harz aus, von dem schnell, ev. wiederholt, in ein neues Gefäß abgegossen wird, bis die immer heller werdende Ausscheidung schließlich fest, in lockeren Krystallwarzen, herauskommt. Man erhält so etwa 1 g gelbliche Substanz. Nach nochmaliger Krystallisation aus Petroläther ist sie nur noch hell gelblich und schmilzt dann bei 67—68° (Schmelze klar bei 69°). Sie ist sehr zersetzlich und zerfließt

¹⁾ Das so »schonend« behandelte Chlorhydrin selbst erstarrt auch bei starker Abkühlung nicht.

meist nach wenigen Tagen zu einem stechend (nach Ameisensäure?) riechenden, gelben Öl, aus dem sich nach längerem Stehen Krystalle ausscheiden.

Zur Analyse diente frisch bereitete Substanz.

0.1103 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2.

Gef. » 74.1, 73.8, » 6.1, 6.5.

Die fein verteilte Verbindung löst sich in kalter Natronlauge oder Soda; ihre alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid violettrot und gibt mit Kupferacetat ein grüngelbes Kupfersalz. Das isomere Benzoyl-aceton schmilzt niedriger als die Oxymethylenverbindung, bei 61—62° (ein Gemisch mit letzterer schmolz schon bei 47—50°) und gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

Versucht man die HCl-Abspaltung aus dem öligen Chlorhydrin durch Vakuum-Destillation bei erhöhter Temperatur zu beschleunigen, so erhält man ein intensiv gelbes, öliges Destillat, aus dem sich nur sehr wenig feste Substanz vom Schmp. 67—68° abscheidet. In der Hauptsache scheint, der Farbe nach, ein 1.2-Diketon entstanden zu sein. Vergl. Einleitung.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin. 0.6 g Oxymethylenverbindung werden, in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 1 g (etwa 3 Mol.) Phenyl-hydrazin $\frac{1}{4}$ Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Man erhält 0.8 g rohes Reaktionsprodukt, das sich größtenteils beim Erkalten von selbst ausscheidet. Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gibt fast farblose, undeutliche Blättchen vom Schmp. 171°.

0.1582 g Sbst.: 0.4449 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. C 76.2, H 6.3.

Gef. » 76.7, » 6.5.

Das Produkt hat die Zusammensetzung eines Phenyl-hydrazons. Austritt eines zweiten Moleküls Wassers, unter Bildung eines Diphenyl-methylpyrazols wurde auch durch nachheriges Erhitzen auf 180° nicht erreicht.

[Benzal-acetophenon]-oxyd + H₂SO₄-Eisessig:
» Formyl-desoxybenzoin « (IV).

Zu 1 g [Benzal-acetophenon]-oxyd, in 10 ccm Eisessig gelöst, gibt man das (wieder abgekühlte) Gemisch von 6 ccm Eisessig mit 6 ccm konz. Schwefelsäure. Das Ganze erwärmt sich und nimmt gelbe, schließlich rotbraune Farbe an. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, die gefällten gelben Öltropfen erstarren allmählich krystallin. Ausbeute etwa 0.6 g. Zur Reinigung löst man unter gelindem Erwärmen in wenig Aceton und versetzt vor-

sichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; das auskristallisierte Produkt, nochmal in der gleichen Weise gereinigt, bildet kleine, fast farblose Krystalle vom Schmp. 112°. Die reine Substanz läßt sich auch aus Alkohol krystallisieren, während das Rohprodukt damit verschmierte.

0.0820 g Sbst.: 0.2427 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 0.4253 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.4, H 5.4.

Gef. » 80.7, 80.4, » 5.2, 5.2.

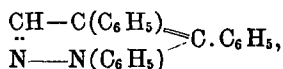
Die Verbindung löst sich leicht in Alkalihydroxyd und -carbonat, etwas langsamer in Bicarbonat. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunviolett, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot mit schwacher, violetter Fluorescenz; mit Kupferacetat fällt ein grüngelbes Kupfersalz.

Das isomere Dibenzoyl-methan¹⁾ schmilzt bei 77—78°, gibt mit Eisenchlorid eine ähnliche Färbung wie die Oxymethylenverbindung, löst sich aber weder in Soda, noch gar in Bicarbonat.

Wird die Substanz vom Schmp. 112° in Natronlauge gelöst und die klar filtrierte Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, so fällt ein krystallinischer, eine Spur rötlich (wohl durch den Eisengehalt der Natronlauge) gefärbter Niederschlag aus, der, gewaschen und auf Ton getrocknet, bei 77° schmilzt. Mischt man diesem Körper sehr wenig von dem bei 112° schmelzenden bei, so bleibt der Schmp. 77° bestehen, dann erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt erneut bei 110—111°; vermehrt man im Gemisch die Menge des höherschmelzenden Produkts, so zeigt es sofort den Schmp. 110—112°.

Die Existenz dieser beiden, leicht ineinander überführbaren Isomeren ist charakteristisch für das von W. Wislicenus und Ruthing²⁾ näher untersuchte Formyl-desoxybenzoin: für die höher schmelzende »β-Form« (Aldo-Enol) ist der Schmp. 112—113° angegeben, und die »α-Form« (Oxymethylen) schmilzt nach Wislicenus und Ruthing erstmalig (teilweise oder völlig) bei 76—80° und dann wieder bei 112—113°.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin in Eisessig-Lösung ergab das 1.4.5-Triphenyl-pyrazol,



vom Schmp. 210°, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe³⁾.

¹⁾ J. Wislicenus, A. 308, 229, 230 [1899].

²⁾ A. 379, 229 ff. [1911].

³⁾ a. a. O. S. 257: Schmp. 210—211°.

[Diphenyl-indenon]-oxyd + HCl (bezw. HBr)-Eisessig:
 »Hydrat« $C_{21}H_{16}O_3$ (IX.?) (und »Lacton« $C_{21}H_{14}O_2$).

2 g [Diphenyl-indenon]-oxyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und 20 ccm HCl-Eisessig (bei Zimmertemperatur annähernd gesättigt) zugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. versetzt man die Lösung mit Wasser in kleinen Anteilen, es fällt ein gelblicher Niederschlag, der bald krystallinisch wird; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 2.1 g. Das ganze Rohprodukt wird in 25 ccm heißen Benzols gelöst, woraus nach dem Abkühlen ein blendend weißer Krystallfilz sich ausscheidet; mit Benzol und Petroläther gewaschen, 1.35 g. Die Mutterlauge liefert durch Eindunsten noch 0.1 g derselben Krystalle. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz von etwa 155° an gelblich, beginnt bei 160° vom Rand her zu schmelzen, färbt sich dann stärker gelb—rot und bildet schließlich bei 168° eine intensiv braunrote, klare Schmelze. Weiteres Umkrystallisieren verändert die Temperatur und die Erscheinungen des Schmelzens nicht mehr. Die reine Substanz löst sich in 16 Tln. siedenden Benzols, beim Erkalten krystallisieren $\frac{3}{4}$ wieder aus. In Methyl- und Äthylalkohol ist sie viel leichter löslich.

0.1767 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.8, H 5.1.

Gef. » 79.5, » 5.0.

Dasselbe »Hydrat« entsteht bei der Einwirkung von HBr-Eisessig auf das [Diphenyl-indenon]-oxyd. Krystallisiert man das — in gleicher Menge wie oben erhaltene — Rohprodukt aus Benzol um, so beträgt die Ausbeute an Hydrat nur etwa 1 g, und die eingedunstete Mutterlauge gibt, besonders reichlich, wenn der HBr-Eisessig mehrere Stunden eingewirkt hatte, beim Umlösen aus Methylalkohol strohgelbe Prismen, die ohne Rotfärbung bei 168 — 169° schmelzen. Sie sind identisch mit dem unten beschriebenen »Lacton $C_{21}H_{14}O_2$ «. Direkt erhält man diesen Körper, wenn man das HBr-Rohprodukt zuerst aus Methylalkohol umkrystallisiert; das Hydrat findet sich dann in der Mutterlauge. Die Löslichkeiten des Hydrats und des Lactons in Benzol und in Methylalkohol sind einander gerade entgegengesetzt. Gemische von ungefähr gleich viel Hydrat und Lacton sind in beiden Lösungsmitteln sehr leicht löslich und lassen sich aus Ligroin krystallisieren.

Einwirkung von Natronlauge auf das Hydrat des [Diphenyl-indenon]-oxyds: gelber Körper $C_{21}H_{14}O_2$ (bezw. $[C_{21}H_{14}O_2]_2$) vom Schmp. 129° .

Das durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Wasser fein verteilte Hydrat löst sich glatt in kalter Natronlauge, nicht in Soda.

Säuert man die Lösung sofort an, so fällt es unverändert aus. In der Hitze erfolgt Gelbfärbung und Bildung eines gelben, alkaliunlöslichen Körpers, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt: 1 g Hydrat wird mit 25 ccm 2-n. NaOH auf dem Drahtnetz schnell erhitzt. Bis die Flüssigkeit kocht, hat sich alles gelöst, und die anfangs farblose Lösung ist schon gelb geworden und beginnt sich zu trüben. Man läßt nun $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad stehen, wobei ein intensiv gelber, feinkrystalliner Körper ausfällt. Ausbeute 0.8 g. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 40, dann 45 Tln. Methylalkohol erhält man schöne, stark glänzende Prismen von intensiver, etwas citronengelber Farbe, die bei 127—128° schmelzen (klar bei 129°).

0.2490 g Sbst.: 0.7713 g CO₂, 0.1085 g H₂O.
 C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.6, H 4.7.
 Gef. » 84.5, » 4.8.

Die Konstitution der Verbindung ist noch nicht geklärt, vergl. allg. Teil.

[Diphenyl-indenon]-oxyd + H₂SO₄-Eisessig:
 » Lacton« C₂₁H₁₄O₂ (XII.?).

1 g [Diphenyl-indenon]-oxyd wird in 20 ccm Eisessig gelöst und ein Gemisch von 5 ccm konz. H₂SO₄ und 5 ccm Eisessig zugegeben. Die Lösung erwärmt sich und wird intensiv braungelb. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines in dünnen Prismen krystallisierenden Körpers, der am andern Tage abgesaugt wird: 0.8 g Ausbeute, Farbe hell strohgelb. Aus dem Filtrat erhält man durch Wasserzusatz eine weitere kleine Menge. Zweimaliges Umkrystallisieren aus 45—50 Tln. Methylalkohol ergibt ganz hellgelbe Nadeln, die bei 168.5° zu schmelzen beginnen und bei 171° klar geschmolzen sind.

Der Körper ist identisch mit dem bei der Einwirkung von HBr-Eisessig auf [Diphenyl-indenon]-oxyd erhaltenen zweiten Produkt, vergl. oben. Von einer solchen Darstellung stammt die zweite Analyse.

0.1505 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 0.4539 g CO₂, 0.0639 g H₂O.
 C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.6, H 4.7.
 Gef. » 83.8, 83.7, » 4.7, 4.8.

Das (aus Alkohol mit Wasser gefällte) fein verteilte Produkt löst sich bei gelindem Erwärmen in Natronlauge, bei stärkerem Erwärmen auch in Soda. Die kompakten Krystalle sind unlöslich in Alkali. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man nicht das Lacton zurück, sondern eine um 1 Mol. H₂O reichere Säure.

Zur Darstellung der Säure (X.?) wurden 1.6 g. Lacton in 120 ccm Methylalkohol heiß gelöst, dann wäßrige Natronlauge zugegeben, so daß eine kräftige Fällung entstand, und schließlich zum Sieden erhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und so viel Wasser zugesetzt, daß kein Kochsalz ausfiel. Die abgeschiedene organische Säure war erst ölig, erstarrte aber bald; mit Wasser gewaschen, 1.65 g. Sehr leicht löslich in Alkoholen und in Benzol, schwer in Ligroin. Durch Umkrystallisieren von 1.4 g Rohsäure aus einem Gemisch von 60 ccm Ligroin und 13 ccm Benzol wurden 1.25 g farbloser Blättchen erhalten. Nochmals aus Ligroin (50 ccm) + Benzol (9 ccm) umkrystallisiert, schmolzen die Blättchen (1.1 g) bei 142° unter Gasentwicklung (von 139° an Sintern).

0.1629 g Subst.: 0.4800 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 79.8, H 5.1.

Gef. » 80.3, » 5.1.

Halle a. S., Juli 1921.

268. Heinrich Wieland: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge (IV.).

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1921).

Inhalt. Kap. I: Zur oxydativen Entfärbung von Indigo. — Kap. II: Zur Oxydation der Aldehyde. — Kap. III: Über die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds. — Kap. IV: Die Peroxyde als Wasserstoff-Acceptoren. — Kap. V: Zur biologischen Bedeutung der Katalasen.

Die lange unterbrochenen Untersuchungen über das im Titel genannte Thema sind im Winter-Semester 1920/21 wieder aufgenommen worden. Über die Ergebnisse habe ich im Januar 1921 in der Münchener Chemischen Gesellschaft vorggetragen. Die Fertigstellung des Manuskriptes ist mir aus äußeren Gründen erst jetzt möglich gewesen. Wie die Angabe des Inhalts anzeigt, liegt der Stoff der einzelnen Kapitel auf verschiedenen Gebieten, die aber durch das Band einer einheitlichen theoretischen Auffassung miteinander verknüpft sind.

Kap. I: Zur oxydativen Entfärbung von Indigo.

Das wohl am längsten angewandte Reagens, um eine Oxydationswirkung subjektiv zu demonstrieren, ist der lösliche Indigo-Farbstoff, die Indigo-disulfonsäure, deren blaue, wäßrige Lösung dabei ent-