

45 g wurden in 100 ccm 96-proz. Äthanol gelöst und mit 5 g 10-proz. Palladium-Tierkohle wie beim Phenyl-äthanolamin hydriert. In $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurden $4\frac{1}{2}$ l Wasserstoff aufgenommen, was 85% der theoretischen Menge entspricht. Beim Einengen wurden 34 g Carbäthoxy-phenyl-äthanolamin erhalten. Feine Blättchen. Schmp. 85° .

5. ω -Chlor-aceto-brenzcatechin, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2.Cl$: 50 g Brenzcatechin, 55 g aus Chlor-essigsäure und Phosphortrichlorid hergestelltes Chlor-acetylchlorid und 4 g käufliches, einmal destilliertes Phosphoroxchlorid wurden in 100 ccm Benzol gelöst und die Lösung 45 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbade gekocht. Das noch dunkel gefärbte Rohprodukt (65 g) wurde abgesogen und aus 150 ccm 2-n. Essigsäure unter Verwendung von Tierkohle umgelöst. Ausbeute 55 g (= 65% d. Th.) reines ω -Chlor-aceto-brenzcatechin. Dünne, weiße Nadeln. Schmp. 171° .

rac. Adrenalin: Das Adrenalon wurde genau nach den Angaben der Literatur¹³⁾ hergestellt. Zu seiner Reduktion wurden 20 g Adrenalon in 120 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 8 g 10-proz. Palladium-Tierkohle bei 3 Atm. Wasserstoff-Überdruck in der Schüttelapparatur hydriert. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. waren 85% der theoretisch berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Absaugen der Tierkohle wurde die Adrenalin-Lösung bei Unterdruck eingengt und mit einem Gemische von 15 ccm 2-n. und 15 ccm konz. Ammoniak versetzt. Beim Rühren fiel das Adrenalin als rein weißer, fein krystalliner Niederschlag aus. Ausbeute 13 g. Schmp. 212° .

6) Versuche, Phenyl-äthanolamin und Adrenalin zu glucosidieren: Die Basen wurden zu je 3 g mit 9 g Aceto-bromglucose und 3 g Silbercarbonat in 100 ccm wasser-freiem Äther etwa 6 Stdn. geschüttelt. Keine Kohlendioxyd-Entwicklung. Der Rückstand war eine zähe, nicht krystallisierende Masse. Die salzsauren Salze wurden zu je 1 g mit 3 g Aceto-bromglucose in einer Lösung von 3 ccm Aceton und 10 ccm Pyridin über Nacht stehen gelassen. Nach Abdampfen der Lösungsmittel hinterblieb ein Sirup, der mit Chloroform aufgenommen wurde. Aus der mit Wasser gewaschenen, sorgfältig getrockneten und bei Unterdruck eingengten Chloroform-Lösung wurde nur eine zähe Masse erhalten, aus der nichts Festes herauszuarbeiten war.

Auch als 4 g *N*-Carbäthoxy- β -phenyl-äthanolamin mit 7 g Aceto-bromglucose und 2.5 g Silbercarbonat in 90 ccm wasser-freiem Äther 20 Stdn. geschüttelt wurden, war keine Einwirkung festzustellen. Der Ausgangsstoff wurde quantitativ zurückerhalten.

151. Heinrich Wieland und Friedrich Chrometzka: Die katalytische Zersetzung von Diäthylperoxyd durch Eisen¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. der Wissenschaften zu München.]

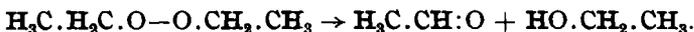
(Eingegangen am 26. März 1930.)

In einer Untersuchung, die noch nicht zum Abschluß gekommen ist, wird geprüft, ob substituierte Peroxyde in gleicher Weise wie Hydroperoxyd selbst durch Eisensalze aktiviert werden, d. h. ob bei Dehydrierungsvorgängen, die durch Eisen beschleunigt werden, jene Peroxyde auch als Wasser-

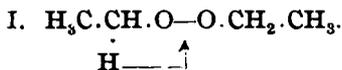
¹⁾ Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, XXIV. Mitteil. — XXIII. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. 186, 195 [1930], dort irrtümlich als XXII. bezeichnet.

stoff-Acceptoren dienen können. Bei dieser Gelegenheit haben wir bereits vor mehr als 2 Jahren festgestellt, daß Diäthylperoxyd in wäßriger Lösung durch Eisen(II)-Salz allein rasch verändert wird. In einer solchen Lösung ist nach kurzer Zeit kein Peroxyd mehr vorhanden, statt seiner findet man äquimolare Mengen Acetaldehyd und Äthylalkohol.

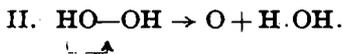
Das energie-reiche Peroxyd, das jedoch bei Ausschluß von Eisen fast unbegrenzt haltbar ist, hat sich intramolekular aufgeteilt in die energie-ärmeren Bestandteile Aldehyd und Alkohol:



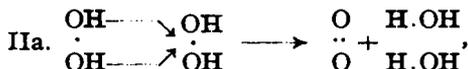
Formuliert man den Vorgang in dieser Weise, so erscheint er als das Ergebnis einer inneren, einseitig hydrierenden Spaltung der energie-reichen Peroxyd-Brücke:



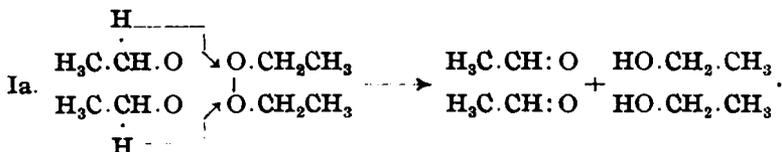
Das Wesen des Zerfalls und sein thermodynamischer Sinn führen aber zweifellos auf die Zerfallsreaktion von Hydroperoxyd selbst, die auch durch Eisen beschleunigt wird, und die, rein formal betrachtet, auch als innere, einseitig hydrierende Spaltung erscheint:



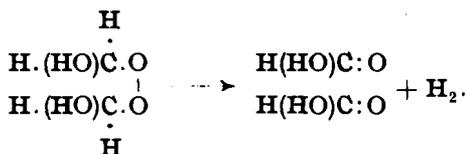
Im Falle des Hydroperoxyds wissen wir, daß die Reaktion durch II nicht richtig wiedergegeben wird, weil beim Zerfall stets molekularer, nie atomarer Sauerstoff entsteht. Und ebenso wie wir diese Grundreaktion als eine intermolekulare Dehydrierung auffassen:



so formulieren wir auch den Zerfall von Diäthylperoxyd wohl richtiger gemäß Ia:



Eine analoge Dehydrierung, die indessen nicht mit einer Hydrierung verbunden ist, bei der vielmehr der Wasserstoff elementar abgespalten wird, findet sich in dem durch OH' beschleunigten Zerfall von Di-oxymethylperoxyd²⁾:



²⁾ A. 831, 301 (1923).

Was uns an der neuen Eisen-Katalyse besonders interessiert, das ist die Beteiligung des Metalls. Man wird wohl annehmen dürfen, daß der chemische Mechanismus, der zur Wirkung führt, in beiden Fällen, dem Hydroperoxyd wie dem Diäthylperoxyd gegenüber, der gleiche, zum mindesten ein ähnlicher sein wird. Dieser Betrachtung tut es keinen Eintrag, daß Diäthylperoxyd nur durch zweiwertiges Eisen, Hydroperoxyd jedoch durch beide Wertigkeitsstufen katalytisch zersetzt wird. Wir sind der Meinung, daß auch dem Hydroperoxyd gegenüber nur Fe^{II} katalytisch wirksam ist, und daß die katalytische Wirksamkeit von Fe^{III} darauf beruht, daß durch die Reaktion $2 \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$, die in geringem Betrag stets neben der Hauptreaktion $2 \text{Fe}^{\text{II}} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{\text{III}} + 2 \text{H}_2\text{O}$ hergeht, immer eine wenn auch geringe Fe^{II} -Konzentration aufrecht erhalten bleibt³⁾.

Die katalytische Wirkung von Fe^{II} gegenüber Diäthylperoxyd läßt sich sehr schön auf folgende Weise demonstrieren: Eine $m/_{10}$ -Lösung des Peroxyds (0.9-proz.), wie wir sie gewöhnlich verwenden, wird mit etwa dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Lösung von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in $n/_{1}$ -Salzsäure versetzt. Die klare Lösung verteilt man zu gleichen Mengen auf 2 Reagensgläser und fügt zu der einen Hälfte einige Tropfen $m/_{10}$ -Eisenvitriol-Lösung. Schon nach wenigen Sekunden trübt sich die Lösung, und bald hat sich das Dinitrophenyl-hydrazon des Acetaldehyds in feinen, orangegelben Nadelchen ausgeschieden. Die andere Probe bleibt auch nach Zugabe von einigen Tropfen FeCl_3 -Lösung unverändert, trübt sich aber alsbald, wenn man jetzt etwas von einer Fe^{II} -Salz-Lösung hinzufügt. Das im Ferrocyan-Komplex gebundene Eisen ist ohne Wirkung.

Man kann auch schon durch den Geruch den Übergang von Diäthylperoxyd in Aldehyd erkennen. Nachdem man einige ccm einer frisch bereiteten Lösung des Peroxyds, die dessen charakteristischen, etwas stechenden, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch sehr ausgeprägt äußert, mit wenigen Tropfen Eisenvitriol-Lösung vermischt hat, nimmt man fast sofort den Geruch nach Acetaldehyd wahr und kann im Verlauf weniger Minuten deutlich feststellen, wie der ihn zu Anfang begleitende des Peroxyds nach und nach verschwindet.

Natürlich kann man den auftretenden Aldehyd auch mit fuchsin-schwefeliger Säure oder mit Jod-Alkali (in der Kälte!) nachweisen. Diäthylperoxyd gibt keine Jodoform-Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist, wie zu erwarten, von der Fe^{II} -Konzentration abhängig. Der nachstehende orientierende Versuch belegt dies:

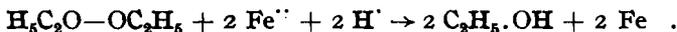
Je 10 ccm $m/_{10}$ -Diäthylperoxyd-Lösung, gepuffert mit 30 ccm $m/_{5}$ -Acetat-Puffer p_{H} 6.0 wurden mit 4, 2, 1, 0.5 ccm $m/_{10}$ - FeSO_4 -Lösung 30 Min. in Druckflaschen bei 37° gehalten. Hernach wurde unter etwas vermindertem Druck das Flüchtige in eine Vorlage mit eingestellter NaHSO_3 -Lösung destilliert und der Aldehyd jodometrisch nach Ripper bestimmt. Noch vorhandenes Peroxyd reagiert unter diesen Bedingungen weder mit Bisulfit, noch mit J' .

ccm $m/_{10}$ - Fe^{II}	4	2			1	0.5	
Aldehyd in ccm $n/_{10}$	19.9	20.0	18.2	18.4	8.7	4.7	5.1

³⁾ vergl. dazu auch Manchot u. Lehmann, A. 460, 179 [1928].

Diese älteren Bestimmungen sind nicht sehr genau, genügen aber, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Fe^{II} -Konzentration darzutun.

Es ist unerwartet, daß nach beendeter Reaktion so gut wie alles Diäthylperoxyd disproportioniert ist. Da Hydroperoxyd selbst von den Salzen des zweiwertigen Eisens rasch reduziert wird, denkt man auch an die analoge Reaktion des organischen Peroxyds, nach der Fe^{II} unter Übergang in Fe^{III} dieses zu 2 Molen Alkohol hydriert:



In geringem Maße tritt diese Reaktion, die katalytische Disproportionierung begleitend, auch ein. Bei den wiedergegebenen Ansätzen waren nach vollkommener Umsetzung des Peroxydes durchschnittlich 0.5 ccm $n_{/10}$ - Fe^{III} entstanden. Es wurde nach Entfernung der flüchtigen organischen Bestandteile jodometrisch bestimmt, noch bequemer und schärfer titriert man direkt bei 0° das noch vorhandene Fe^{II} mit Permanganat und erfährt aus der Differenz zum Anfangsgehalt die Menge des gebildeten Fe^{III}

Während die katalytische Wirkung von Fe^{II} gegenüber Hydroperoxyd mit zunehmender Acidität der Lösung stark zurückgeht, scheint eine solche Abhängigkeit für die Reaktion des Diäthylperoxyds nicht zu bestehen. Der zur Demonstration geeignete, zu Anfang geschilderte Versuch mit Dinitrophenyl-hydrazin führt in $n_{/1}$ -saurer Lösung ebenso rasch zur Hydrazon-Bildung wie in $n_{/5}$ -saurer. Das verschiedene Verhalten der beiden Peroxyde erklärt sich wohl daraus, daß mit steigender Acidität im System Eisen-Hydroperoxyd die Existenzfähigkeit von Fe^{II} abnimmt.

Obwohl so Diäthylperoxyd bei Gegenwart von Fe^{II} nur kurze Zeit beständig ist — seine wäßrigen Lösungen enthalten schon nach 1—2 Wochen, wohl verursacht durch das vom Glas abgegebene Eisen, in nachweisbarer Menge Aldehyd —, wird es gegenüber dehydrierbaren Substanzen in ganz analoger Weise wie Hydroperoxyd durch Fe^{II} aktiviert. Bei solchen Reaktionen dient Diäthylperoxyd als Wasserstoff-Acceptor und wird demgemäß in Alkohol übergeführt:



Ohne Eisen verlaufen derartige Reaktionen ungemein langsam. So wird z. B. aus angesäuerter KJ-Lösung durch Diäthylperoxyd nur ganz allmählich Jod freigemacht. Fügt man aber einige Tropfen $n_{/10}$ - FeSO_4 -Lösung zu der Mischung, so zeigt ein Vergleich sofort die katalytische Wirkung des Eisens, die ja auch beim Hydroperoxyd bekannt ist. Wir konnten diese Reaktion sogar zu einem leidlichen Bestimmungsverfahren für Diäthylperoxyd ausbauen⁴⁾, ziehen aber jetzt das exaktere und bequemere Verfahren vor, bei dem wir in einer Hälfte der mit Fe^{II} katalytisch disproportionierten Lösung den Aldehyd als Dinitrophenyl-hydrazon, in der anderen das gebildete Fe^{III} durch Titration von Fe^{II} mit Permanganat bestimmen.

Da Fe^{II} , wie erwähnt, gegen Diäthylperoxyd ungleich beständiger ist als gegen Hydroperoxyd, so war von ihm eine höhere aktivierende Wirkung bei Dehydrierungsvorgängen zu erwarten als von H_2O_2 . In der Tat läßt

⁴⁾ A. 469, 304 [1929].

sich zeigen, daß gegenüber Amino-säuren Diäthylperoxyd bis zum 15-fachen des Eisen-Äquivalents aktiviert wird.

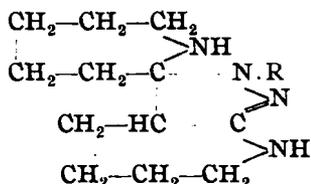
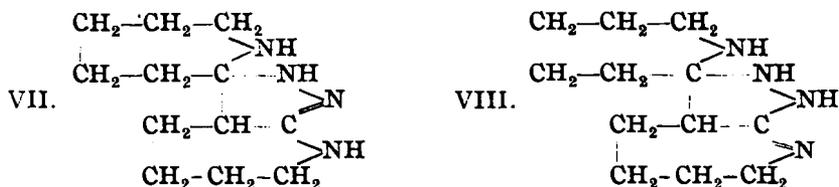
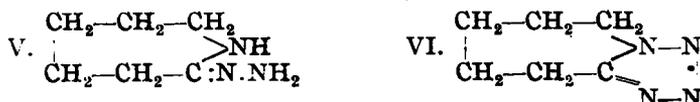
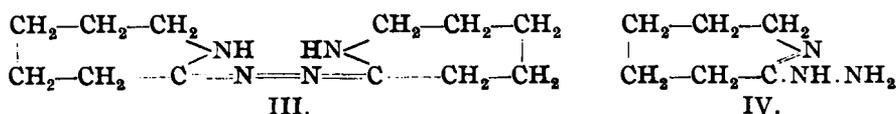
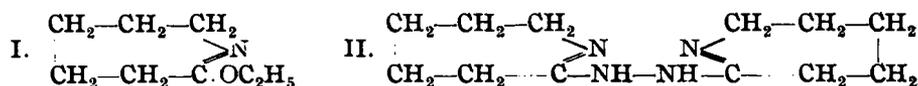
So äußert das zweiwertige Eisen in gleicher Weise wie gegen Hydroperoxyd auch gegen Diäthylperoxyd die zweiseitige katalytische Funktion, wie sie den Enzymen Katalase und Peroxydase eigen ist.

Wir werden über diese Verhältnisse, an deren Bearbeitung Hr. K. Bosert beteiligt ist, in einiger Zeit ausführlicher berichten.

152. R. Stollé: Über einige neue Pyrazolin-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 19. März 1930.)

K. Fr. Schmidt und O. Schattner¹⁾ haben durch Einwirkung von 50 MM. Hydrazin-Hydrat auf 100 MM. Äthoxy-2- $[\Delta^1$ -homo-piperidin]²⁾ (I) Hydrazo-2.2'- $[\Delta^1$ -homo-piperidin] (II) bzw. [Homo-piperidon-2]-azin (III) erhalten.



¹⁾ O. Schattner: Über den Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1929.

²⁾ Von K. Fr. Schmidt und seinen Mitarbeitern bei seinen schönen Arbeiten über die Einwirkung des NH-Restes auf Cyclohexanon erhalten.