

geringer Menge direkt abzuspielen. — 6) Da die Oxydation langsam verläuft, erhält man die besten Ausbeuten mit kleineren Stromdichten. Teilweise angegriffenes Paraffin gibt höhere Oxydations-Ausbeuten. — 7) Ein Vorteil der elektrochemischen Oxydation ist das Fehlen der Oxy-säuren und ein kleinerer Verlust an flüchtigen Produkten. — 8) Das Gemisch der elektrochemisch erzeugten Fettsäuren ändert sich mit der Art des Paraffins. Wir erhielten Gemische mit Verseifungszahlen zwischen 150 und 200 und mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 50°. — 9) Die das Gemenge bildenden Fettsäure-Einheiten sind im allgemeinen die gleichen, nur die Mengen schwanken. — 10) Um die Oxydations-Ausbeuten des Paraffins zu vergrößern, wurde eine besonders geeignete Apparatur erdacht, außerdem wurden die optimalen Verhältnisse zwischen Anoden-Flüssigkeit und Anoden-Elektrolyt untersucht.

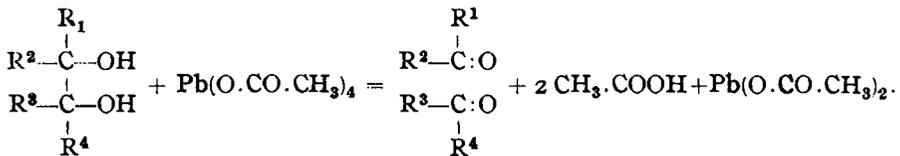
Institut für industrielle Chemie, Universität Bukarest.

38. Rudolf Criegee: Eine oxydative Spaltung von Glykolen (II. Mitteil. über Oxydationen mit Blei(IV)-salzen¹⁾).

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Glykole, allgemeiner Stoffe, die mindestens zwei Hydroxylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen besitzen, werden von Bleitetracetat nach folgender Gleichung oxydiert:



Das Glykol-Molekül wird also unter Herausnahme von 2 Wasserstoffatomen zwischen den Hydroxylgruppen gespalten, wobei als Reaktionsprodukte Carbonylverbindungen entstehen, und zwar je nach der Art des angewandten Glykols Aldehyde oder Ketone. Die Reaktion wurde zunächst an folgenden Beispielen sichergestellt: Aus Äthylen-glykol entstanden 2 Mol. Formaldehyd, aus Pinakon 2 Mol. Aceton, aus Weinsäure-diäthylester 2 Mol. Glyoxylsäure-ester, aus Hydro-benzoin 2 Mol. Benzaldehyd, aus Anethol-glykol (I) 1 Mol. Anisaldehyd und aus *cis*- oder *trans*-Brenzcatechit 1 Mol. Adipindialdehyd.

Die Reaktion scheint durchaus allgemeingültig zu sein: es wurde unter einer großen Anzahl von untersuchten Di- und Polyoxyverbindungen kein Fall gefunden, in dem nicht eine gleiche Oxydation stattgefunden hätte. Bei Polyoxyverbindungen, insbesondere bei den freien Zuckern, ist naturgemäß der Reaktionsverlauf komplizierter; die Untersuchung darüber ist noch im Gange.

Die Reaktion ist durchaus spezifisch. Unter den gesättigten Alkoholen und ihren Derivaten werden nur solche von Bleitetracetat angegriffen, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen in Nachbarstellung tragen, während 1-wertige Alkohole und Glykole mit teilweise oder ganz maskierten OH-Gruppen unter den Reaktions-Bedingungen vollkommen oder fast voll-

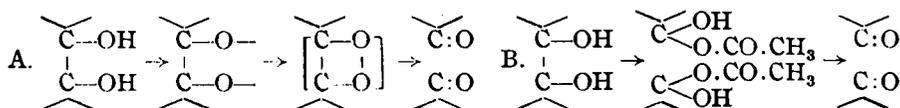
¹⁾ I. Mitteil.: A. 481, 263 [1930].

Konstanten, die für eine bimolekulare Reaktion berechnet sind, beanspruchen nur größenordnungs-mäßige Zuverlässigkeit.

	k_{18} ⁴⁾
Dioxy-cyclopenten (III.)	≥ 300
β -Methyl-iso Eugenol-glykol (II.)	> 300
Anethol-glykol (I.)	35
<i>cis</i> -Brenzcatechit	4.8
Weinsäure-diäthylester	2.3
<i>trans</i> -Tetralin-glykol (V.)	1.9
<i>trans</i> -Brenzcatechit	0.15
α -Acetyl-glycerin	0.08
Äthylen-glykol	0.033

Wie man sieht, erstrecken sich die Geschwindigkeiten über ein Gebiet von 4 Zehnerpotenzen. Bemerkenswert ist, daß die Reaktions-Geschwindigkeiten im großen und ganzen durch die gleichen Substituenten an der Glykol-Gruppierung anwachsen, die auch an der Doppelbindung eine große Additions-Geschwindigkeit hervorrufen. Wie in der I. Mitteilung (a. a. O.) beschrieben, ist diese am größten bei den den Glykolen Dioxy-cyclopenten (III), Methyl-iso Eugenol-glykol (II) und Anethol-glykol (I) entsprechenden Kohlenwasserstoffen Cyclopentadien, Isoeugenol-methyläther und Anethol. Auffallend ist auch der beträchtliche Unterschied im Verhalten der beiden stereoisomeren Brenzcatechite, von denen die *cis*-Form eine um das 30-fache größere Geschwindigkeit besitzt als die *trans*-Form.

Für den Reaktions-Mechanismus der Glykol-Spaltung kommen wohl nur zwei Möglichkeiten in Frage. Entweder greift das Oxydationsmittel unter Dehydrierung die Hydroxylgruppen an (A), oder es lagern sich zwei Acetat-Reste an die einfache Bindung an (B), analog, wie es bei der Einwirkung von Bleitetracetat an die Doppelbindung geschieht:



Im ersten Fall würde als Zwischenprodukt ein Diradikal und daraus gegebenenfalls ein Mol-oxyd entstehen, wie solche bei der Autoxydation von Olefinen als Vorstufe zur Molekül-Spaltung angenommen werden, im anderen Fall wären die primären Reaktionsprodukte mono-acetylierte Aldehyde und Ketone, die kaum eine große Lebensdauer besitzen, sondern sich unter Essigsäure-Abspaltung zu den entsprechenden Carbonylverbindungen stabilisieren dürften.

Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wurde folgendermaßen getroffen: Aus noch nicht veröffentlichten Arbeiten von Dimroth und Mitarbeitern ergibt sich, daß Bleitetracetat in den Fällen, in denen es als Dehydrierungsmittel wirkt, durch ein Chinon von hohem Oxydationspotential, z. B. durch Dichlor-chinizarin-chinon (VI), ersetzbar ist. So wird durch dieses Chinon nicht nur Benzohydrochinon zu Benzochinon, sondern auch 1.4-Dihydro-naphthalin glatt zu Naphthalin dehydriert. Wäre also die Glykol-Spaltung eine Dehydrierung, so sollte sie sich auch durch

⁴⁾ Zeit in Minuten.

das genannte Chinon bewerkstelligen lassen. Es zeigte sich nun, daß auch die Glykole, die gegenüber Bleitetracetat die größte Reaktions-Geschwindigkeit besitzen, von dem Chinon nicht angegriffen wurden, und zwar unter Bedingungen, unter denen Dihydro-naphthalin, dessen Oxydations-Geschwindigkeit durch Bleitetracetat bestimmt kleiner ist, als die etwa des Methyl-iso Eugenol-glykols, glatt dehydriert wird. Somit ist ein Reaktions-Mechanismus der Glykol-Spaltung nach A ausgeschlossen, und es bleibt nur die Annahme eines Reaktionsverlaufs nach B übrig. Merkwürdig bleibt dabei nur die Tatsache, daß anscheinend ausschließlich die freien Glykole oxydiert werden. Vielleicht liegt die Sache so, daß, ähnlich wie nach den Ansichten K. H. Meyers⁵⁾ Doppelbindungen mit freier OH-Gruppe, also Phenole und Enole, viel rascher addieren als solche mit maskiertem Hydroxyl, die zur Glykol-Spaltung nötige Additions-Geschwindigkeit nur beim Vorhandensein von in diesem Fall zwei freien Hydroxylen erreicht wird.

Die Bedeutung der Reaktion liegt auf präparativem, analytischem und theoretischem Gebiet. Präparativ werden zweifellos eine Anzahl Aldehyde, besonders komplizierter gebaute aliphatische, leichter zugänglich. Analytisch kann man die bisher schwierige qualitative Erkennung eines Glykols (im weitesten Sinne gefaßt⁶⁾) auf die sehr empfindlichen Aldehyd-Nachweise zurückzuführen. Besonders aber zur Konstitutions-Ermittlung und zum milden Abbau von geeigneten Naturprodukten dürfte der Methode eine große Bedeutung zukommen. Speziell in der Zucker-Chemie ist es oft von großer Wichtigkeit zu wissen, ob zwei freie Hydroxylgruppen benachbart sind oder nicht. Als Beispiel wurde die Monoaceton-glucose (VII) untersucht. Die erst seit einigen Jahren sicher bewiesene Konstitution als Furan-Derivat wurde durch die glatte Abspaltung von Formaldehyd bei der Oxydation mit Bleitetracetat bestätigt. Das andere Spaltstück, ein Derivat des Trioxy-glutarialdehyds, wird noch untersucht. Auch die bisher sehr schwere Entscheidung, ob in einem Stoff ein α - oder ein β -Glycerid vorliegt, bzw. ob ein solches Glycerid rein ist, läßt sich durch einfache Titration mit Bleitetracetat treffen. So wurde festgestellt, daß ein β -Acetyl-glycerin, das nach der Vorschrift von Bergmann und Carter⁷⁾, nur mit dem einen Unterschied, daß die Destillations-Temperatur des Glycerids infolge zufälliger schlechten Hochvakuums um 10^0 höher lag, gewonnen war, ca. 40% des α -Isomeren enthält.

Von theoretischem Interesse ist die Feststellung der überraschend le. erfolgenden Spaltung einer Kohlenstoffkette zwischen freien Hydroxylgruppen. Die früher so schwer verständliche erste Stufe der Zucker-Gärung, die Spaltung in die Drei-Kohlenstoff-Systeme, verliert jetzt noch mehr von ihrem rätselhaften Charakter, als es schon nach den Arbeiten von Fischler⁸⁾ der Fall war.

Die Arbeit wird nach mehreren Richtungen fortgesetzt.

⁵⁾ B. 47, 1746 [1914].

⁶⁾ Mit Ausnahme von tertiären Glykolen, die als Oxydationsprodukte Ketone liefern.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. 191, 217 [1930].

⁸⁾ z. B. Ztschr. physiol. Chem. 165, 53 [1927].

Beschreibung der Versuche.

0.62 g Äthylenglykol wurden mit 4.43 g Bleitetracetat in 15 ccm Eisessig 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; nachdem die Reaktion durch kurzes Erwärmen vollends beendet war, wurde mit Wasser verdünnt und mit einem geringen Überschuß von in Essigsäure gelöstem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Ausbeute an Formaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon 2.90 g = 89%. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 180° (korr.).

1.18 g Pinakon wurden in 10 ccm Eisessig mit 4.43 g Bleitetracetat bei einer Temperatur von 40–50° innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. oxydiert. Das entstandene Aceton wurde als *p*-Nitrophenylhydrazon mit einer Ausbeute von 3.50 g = 91% isoliert. Der Schmp. lag nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 149° (korr.).

Auf gleiche Weise wurden aus 2.06 g Weinsäure-diäthylester 2.75 g = 72% Glyoxylsäure-äthylester-Phenylhydrazon erhalten, das, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 130.5° (korr.) schmolz.

0.43 g Hydrobenzoin, mit 1.02 g Pb-Tetracetat oxydiert, ergaben ebenso 0.64 g = 81.5% Benzaldehyd-Phenylhydrazon vom Schmp. 156° (korr.).

Schließlich entstanden aus 0.91 g niedrig-schmelzendem Anetholglykol 1.11 g = 98% Anisaldehyd-Phenylhydrazon vom Schmp. 121° (korr.).

Darstellung von Adipindialdehyd.

Die bereits in der vorigen Mitteilung beschriebene Bildung dieses Aldehyds¹⁾ wurde im kleinen präparativen Maßstabe wiederholt. Zu 5.8 g *cis*-Brenzcatechit (aus Cyclohexan und Kaliumpermanganat) in 50 ccm absol. Benzol wurden unter ständigem Rühren allmählich 22.2 g trocknes Bleitetracetat gegeben, wobei die Temperatur infolge der Reaktionswärme auf 30–40° stieg. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. war alles Oxydationsmittel verbraucht. Nach dem Erkalten wurde vom Blei(II)-acetat abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen. Zwischen 92–96° (12 mm) gingen 3.8 g = 67% reiner Dialdehyd über. Auch der essigsäurehaltige Vorlauf enthielt Aldehyd, während im Kolben ein wenig Harz zurückblieb. Der Adipindialdehyd wurde durch sein Diphenylhydrazon⁹⁾, sein Di-*p*-nitrophenylhydrazon¹⁰⁾ vom Schmp. 174–175° (korr.), sein Dioxim vom Schmp. 178° (korr.) und schließlich durch seine Oxydation mit Permanganat zu Adipinsäure identifiziert.

Auch aus *trans*-Brenzcatechit und in Eisessig-Lösung läßt sich der Aldehyd gewinnen, doch vermeide man in letzterem Falle, bei der Aufarbeitung die Essigsäure mit Wasser zu entfernen, in welchem sich der Aldehyd spielend löst. Die ganze Darstellung soll in wenigen Stunden ausgeführt werden, da der in reinem Zustande gar nicht besonders empfindliche Aldehyd während der Aufarbeitung Veränderungen unterworfen ist.

Die Titration der Glykole.

Die Titrationsen wurden so ausgeführt, daß abgewogene Mengen der Glykole mit einem Überschuß einer eingestellten, ca. $n/_{10}$ -Bleitetracetat-Eisessig-Lösung bei Zimmer-Temperatur 20 Stdn. stehen gelassen wurden.

⁹⁾ a. a. O. S. 286.

¹⁰⁾ Feine gelbe Nadeln.

Dann wurden etwa 20 ccm einer Lösung, die 20 g Kaliumjodid und 500 g kryst. Natriumacetat im Liter Wasser enthielt, zugefügt und das vom überschüssigen Bleitetraacetat in Freiheit gesetzte Jod mit n_{10} -Thiosulfat zurücktitriert. Der zur Herstellung der Lösung benutzte Eisessig war einen Tag über überschüssigem Bleitetraacetat gekocht und dann abdestilliert worden. Der Titer der daraus hergestellten Bleitetraacetat-Lösung nahm trotzdem im Laufe der Wochen langsam ab. Für titer-beständige Lösungen dürfte es sich empfehlen, den Eisessig über Chromtrioxyd zu kochen.

Es verbrauchten an n_{10} -Bleitetraacetat:

0.0608, 0.0601, 0.0559, 0.0538 g *cis*-Brenzcatechit: 10.36, 10.01, 9.45, 9.08 ccm, ber. 10.50, 10.37, 9.65, 9.28 ccm. — 0.0747 g *trans*-Brenzcatechit: 12.87, ber. 12.87 ccm. — 0.0510 g *trans*-Tetralindiol-(1.2): 6.40, ber. 6.22 ccm. — 0.0675 g Pinakon: 11.88, ber. 11.43 ccm. — 0.0380, 0.0452 g Anethol-glykol: 4.19, 4.95, ber. 4.18, 4.97 ccm. — 0.0762, 0.0460, 0.0676 g β -Methyl-isoeugenol-glykol: 7.30, 4.47, 6.36, ber. 7.18, 4.33, 6.38 ccm. — 0.2256 g Monoaceton-glucose: 20.5, ber. 20.5 ccm.

Dagegen ergaben die Titrationsen der folgenden Glykole unter den gleichen Bedingungen keine brauchbaren Resultate: 0.0459 g 1.2-Dioxy-cyclopenten: 17.75, ber. 9.1 ccm. — 0.0680 g *trans*-Hydrinden-glykol: 10.89, ber. 9.07 ccm. — 0.0289 g α -Acetyl-glycerin: 3.74, ber. 4.33 ccm. — 0.0384 g Äthylen-glykol: 8.40, ber. 12.25 ccm.

Auch eine Reihe von Alkoholen und deren Derivaten, die nicht zwei benachbarte freie Hydroxylgruppen besitzen, wurde quantitativ untersucht. Unter den gleichen Bedingungen wie oben zeigten eine Titer-Abnahme der Tetraacetat-Lösung in Prozenten der für die Umsetzung molarer Mengen berechneten Werte:

Äthylalkohol 0.4, Cyclohexanol 2, Pentaerythrit 0, α -Oxy-buttersäure-äthylester 2, Aceton-glycerin-(1.2) 6, Benzyliden-glycerin-(1.3) 2.2, 1.3-Ditrydyl-glycerin 2.6, Diaceton-glucose 6.2, Triaceton-mannit 5.8, Cyclohexen-oxyd 3.6.

Die bei den Aceton-Verbindungen auftretenden, nicht unbedeutlichen Titer-Abnahmen erklären sich zwanglos aus einer langsamen Hydrolyse durch die im Eisessig enthaltenen geringen Wasser-Mengen; wird doch die Monoaceton-glucose aus der Diaceton-glucose durch eine solche Hydrolyse in wasser-haltigem Eisessig dargestellt¹¹⁾.

Die Reaktions-Geschwindigkeiten wurden so bestimmt, daß aus Ansätzen der Glykole mit überschüssiger Bleitetraacetat-Lösung von Zeit zu Zeit Proben herauspipettiert wurden, deren Gehalt an noch vorhandenem Oxydationsmittel wie oben titrimetrisch bestimmt wurde. Da eine exakte Bestimmung der Reaktions-Geschwindigkeiten geplant ist, sei einstweilen von der Beschreibung der vorläufigen groben Versuchsdaten abgesehen.

Der qualitative Nachweis der Glykole mittels fuchsin-schwefliger Säure hat die Schwierigkeit, einen Eisessig zu finden, der frei ist von Aldehyden oder Stoffen, die bei der Oxydation Aldehyde geben. Gewöhnlicher käuflicher Eisessig gibt starke, Merckscher 99-proz. Eisessig schwache Aldehyd-Reaktion. Versucht man aber, diesen letzteren durch Kochen über Bleitetraacetat oder über Permanganat vollends zu reinigen, so fällt die Aldehyd-Probe in den „gereinigten“ destillierten Produkten wieder stark positiv aus. Nur der Mercksche Eisessig „indifferent gegen Chromsäure“ hat die für den Glykol-Nachweis erforderliche Reinheit.

¹¹⁾ Ohle u. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925]. — Freudenberg u. Mitarbeiter, B. 61, 1735 [1928].

Etwa 0.0005 g der zu prüfenden Substanz wird in $\frac{1}{2}$ ccm des reinen Eisessigs gelöst und mit einigen Tropfen einer ca. $n/_{10}$ -Lösung von Bleitetracetat in dem gleichen Lösungsmittel etwa 1 Min. mäßig stark erwärmt. Zur Entfernung etwaigen überschüssigen Oxydationsmittels werden nach dem Verdünnen mit etwas Wasser einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt. Dann setzt man ohne Rücksicht auf das ausgefallene Bleisulfat einige ccm fuchsin-schwefliger Säure zu. Nach kurzer Zeit erscheint bei Anwesenheit von Glykolen die Rotfärbung. Es ist unbedingt geboten, zu jeder Probe einen Blindversuch anzustellen.

Will man weiterhin feststellen, ob unter den benachbarten Hydroxylen des Glykols eine endständige, primäre Alkoholgruppe sich befindet, so versetzt man die rotgefärbte Lösung nunmehr mit einigen Tropfen konz. Salzsäure. In letzterem Fall bleibt die (durch Formaldehyd hervorgerufene) Färbung bestehen, während sie sonst nach einigen Minuten verschwindet.

39. A. Orechoff und G. Menschikoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla* L. (I. Mitteil.)

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazent. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Die Chenopodiacee *Anabasis aphylla* L. ist eine in Mittelasien weitverbreitete mehrjährige Pflanze, deren giftige Eigenschaften den Einwohnern dieser Gegenden gut bekannt sind. Vom weidenden Vieh wird das Kraut sorgfältig gemieden. Chemische Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile dieser Pflanze scheinen aber nicht vorzuliegen; wenigstens konnten wir in der uns zugänglichen Literatur keinerlei Angaben darüber auffinden.

Da uns eine gewisse Menge *Anabasis*-Kraut (aus dem Kasakstan stammend) zur Verfügung stand, haben wir dessen Studium aufgenommen. Nachdem die ersten Vorversuche gezeigt hatten, daß die Pflanze reichliche Mengen (etwa 2%) Alkaloide enthält, haben wir deren Extraktion in etwas größerem Maßstabe durchgeführt und sind so in den Besitz von ca. 300 g eines Alkaloid-Gemisches gelangt¹⁾. Die Untersuchung dieses flüssigen Basen-Gemenges ergab sofort, daß es sich durch Vakuum-Destillation scharf in zwei Teile zerlegen läßt. Die Hauptmenge (ca. 85%) geht gegen 130–140° über, während der Rest (ca. 15%) erst gegen 200° siedet.

Wir haben uns bis jetzt hauptsächlich mit dem niedrigsiedenden Teil befaßt, wobei es uns gelungen ist, dessen Zusammensetzung vollständig aufzuklären. Die Trennung des niedrigsiedenden Alkaloid-Gemisches in seine Bestandteile gelang mit Hilfe der Benzoylierung. Dabei geht ein Teil in eine schön krystallisierende Benzoylverbindung über, während der Rest unangegriffen bleibt und sich vom Benzoylderivat durch Vakuum-Destillation leicht trennen läßt. Die Einwirkung der salpetrigen Säure erlaubt ebenfalls, die Trennung durchzuführen: ein Teil gibt dabei eine ölige Nitrosoverbindung, während der Rest nicht in Reaktion tritt. Beide Körper lassen sich ebenfalls durch Vakuum-Destillation voneinander trennen. Das ursprüngliche Basen-Gemisch besteht also aus einem tertiären Amin, das bei diesen Reaktionen unangegriffen bleibt, und einem sekundären Amin, das ein Benzoylderivat und ein Nitrosamin gibt.

¹⁾ Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die stark entwickelten Wurzeln der Pflanze nur 0.3% Alkaloide enthalten.