

Anteiles abfiltriert und 30 ccm Methanol zugesetzt. Es tritt eine leichte Trübung auf, die ebenfalls aus Anteilen eines wasser-unlöslichen Kohlenhydrates besteht (0.1 g). Nach Zusatz weiterer 30 ccm Methanol krystallisieren 0.3 g aus (Präparat I, Jod-Zahl 17.0; der Drehwert in Wasser wurde wegen einer leichten Trübung der 3-proz. Lösung nicht bestimmt). Auf weiteren Zusatz von 50 ccm Methanol krystallisierten 1.35 g aus (II, Jod-Zahl 18.7,  $[\alpha]_D^{20} = +12.4^{\circ}$ ). Die Mutterlauge wurde im Vakuum auf 38 ccm eingedunstet und mit 100 ccm Methanol versetzt. Es krystallisierten 3.2 g (III, Jod-Zahl 19.7,  $[\alpha]_D^{20} = +13.8^{\circ}$ ). Da auf weiteren Zusatz von 100 ccm Methanol zur Mutterlauge keine weitere Krystallisation erfolgte, wurde auf 20 ccm eingedunstet, worauf sich nach Zusatz von 300 ccm Methanol 1.4 g Krystalle abschieden (IV, Jod-Zahl 21,  $[\alpha]_D^{20} = +15.8^{\circ}$ ). Nach dem Eindunsten der Mutterlauge zum Sirup und Aufnehmen mit 200 ccm Methanol krystallisierten noch 0.75 g (V, Jod-Zahl 23.6,  $[\alpha]_D^{20} = +15.5^{\circ}$ ). Schließlich wurde die Mutterlauge mit der 10-fachen Menge Äther gefällt: 1.1 g (VI, Jod-Zahl 25.3,  $[\alpha]_D^{20} = +18.3^{\circ}$ ). Diese Fraktion war nicht mehr deutlich krystallisiert. Frakt. I–VI entsprechen 93% des Rohpräparates. Der mittlere Drehwert der Fraktionen, sowie die mittlere Jod-Zahl stimmt praktisch mit den Werten des Rohpräparates überein. Bei der Krystallisation der Präparate wurde bisher nur bei Raum-Temperatur gearbeitet, zur vollständigen Abscheidung der Krystallfraktionen genügten etwa 16 Stdn. Jede Fraktion wurde mit 50 ccm Methanol und dann reichlich mit Äther ausgewaschen. Das Wasch-Methanol wurde mit der Mutterlauge vereinigt.

Die Zusammensetzung der Präparate nähert sich nach scharfem Trocknen der für die Formel  $C_6H_{10}O_6$ . Wir können die Frage noch nicht entscheiden, ob bei der Trocknung Krystallwasser abgegeben wird, oder ob andersartige Änderungen der Zusammensetzung eine Rolle spielen. Die Präparate verlieren auch nach sehr scharfem Trocknen (115°, 0.01 mm,  $P_2O_5$ ) nicht ihre Wasser-Löslichkeit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erlaube ich mir für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums aufrichtigen Dank auszusprechen.

## 182. Arnold Weißberger, August Dörken und Walter Schwarze: Über die Racemisierungs-Geschwindigkeit des *d*-Benzoins in alkalischen Lösungen (4. Mitteil.<sup>1</sup>) über Oxydations-Vorgänge).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 2. März 1931.)

Aus den Ergebnissen der früheren Untersuchungen dieser Reihe wurde gefolgert, daß bei der Autoxydation von  $\alpha$ -Ketolen des Typus  $R.CH(OH).CO.R$  und bei ihrer Oxydation mit Fehlingscher Lösung der langsamste, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktionen bestimmende Vorgang die Umlagerung der Keton-alkohol-Ionen  $R.CH(\bar{O}).CO.R$  in die Endiol-Ionen  $R.C(\bar{O}):C(OH).R$  ist. Hierzu führten Beobachtungen über das Auftreten und Verschwinden von farbigen Produkten<sup>2</sup>), über die Abhängigkeit der

<sup>1</sup>) 3. Mitteil. A. 481. 68 [1930].

<sup>2</sup>) B. 62. 1048 [1920].

Reaktions-Geschwindigkeiten von den Alkali-Konzentrationen<sup>3)</sup> und die übereinstimmenden Geschwindigkeiten der genannten Umsetzungen<sup>4)</sup>. Im folgenden werden jene Schlüsse durch den Vergleich der Autoxydations-Geschwindigkeit des Benzoins mit der Racemierungs-Geschwindigkeit des *d*-Benzoins bestätigt und gesichert.

*d*-Benzoin racemisiert sich unter der Einwirkung von Alkali<sup>5)</sup>. Die nächstliegende Annahme über den Mechanismus dieses Vorganges ist, daß das in der Formel  $C_6H_5.C^*H(OH).CO.C_6H_4$  mit \* gekennzeichnete Kohlenstoffatom durch Enolisierung der Carbonylgruppe seine Asymmetrie verliert. Messungen der Racemierungs-Geschwindigkeiten von Benzoin in methylalkoholischen, Natriummethylat in verschiedenen Konzentrationen enthaltenden Lösungen (Tabelle 1) zeigen nun durch die Konstanz der Quotienten aus mittleren Reaktions-Geschwindigkeiten ( $\bar{K}$ ) und Methylat-Konzentrationen ( $C_{Methylat}$ ), daß die Racemierungs-Geschwindigkeit des *d*-Benzoins der Alkali-Konzentration proportional ist.

Tabelle 1.

Konzentrat. d. <i>d</i> -Benzoins	Konzentrat. d. Methylats	K	K/ $C_{Methylat}$
0.043	0.035	0.047	1.34
0.042	0.122	0.162	1.33
0.042	0.207	0.280	1.35

Nach den früher mitgeteilten Überlegungen<sup>6)</sup> ergibt sich hieraus, daß die Reaktions-Geschwindigkeit proportional der Konzentration der Ionen  $R.CH(\bar{O}).CO.R$  ist. Diese sind es also, die sich in das Endiol bzw. in seine Ionen umlagern.

Da Ionisierungen mit sehr großen Geschwindigkeiten verlaufen, kann der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmende langsamste Vorgang nur die Umlagerung des Benzoin-Anions in dasjenige des Endiolats sein. Nach unserer Auffassung der Mechanismen der Autoxydation des Benzoins und seiner Oxydation mit Fehlingscher Lösung werden diese Reaktionen und die Racemisierung des optisch aktiven Benzoins also durch den gleichen langsamsten Vorgang beherrscht.

Wenn jedes enolisierte Benzoin-Molekül zur Reaktion mit Sauerstoff gelangt, muß deshalb die Autoxydation von Benzoin unter gleichen äußeren Bedingungen mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Racemisierung von *d*-Benzoin verlaufen. Die Gegenüberstellung der Geschwindigkeiten der Racemisationen von *d*-Benzoin mit den Geschwindigkeiten von Benzoin-Autoxydationen unter vergleichbaren Bedingungen, bzw. ihrer Quotienten mit den Methylat-Konzentrationen in Tabelle 2 zeigt nun, daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen tatsächlich vorzüglich übereinstimmen.

<sup>3)</sup> ebenda, sowie A. 478, 112 [1930]. <sup>4)</sup> 3. Mitteil., u. zw. S. 75.

<sup>5)</sup> H. Wren, Journ. chem. Soc. London 1909, 1593.

<sup>6)</sup> A. 478, 112 [1930].

Tabelle 2.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur:  $20.0 \pm 0.1^\circ$

Autoxydation			Racemisation			$\bar{K}_{\text{Autox.}}$	$\bar{K}_{\text{Racem.}}$
C Benzoin	C Methylat	$\bar{K}$	C Benzoin	C Methylat	$\bar{K}$	C Methylat	C Methylat
			0.043	0.035	0.047		1.34
			0.042	0.122	0.162		1.33
0.042	0.210	0.288	0.042	0.207	0.280	1.38	1.35
0.042	0.333	0.458				1.37	

Dadurch werden unsere Ansichten über den Mechanismus der Autoxydationen und Oxydationen von  $\alpha$ -Ketolen in alkalischen Lösungen bestätigt<sup>7)</sup>, und es wird ferner gezeigt, daß die Lebensdauer der Benzoin-Enol-Ionen groß genug ist, praktisch jedes einmal gebildete Enol-Ion zur Reaktion mit dem Sauerstoff gelangen zu lassen.

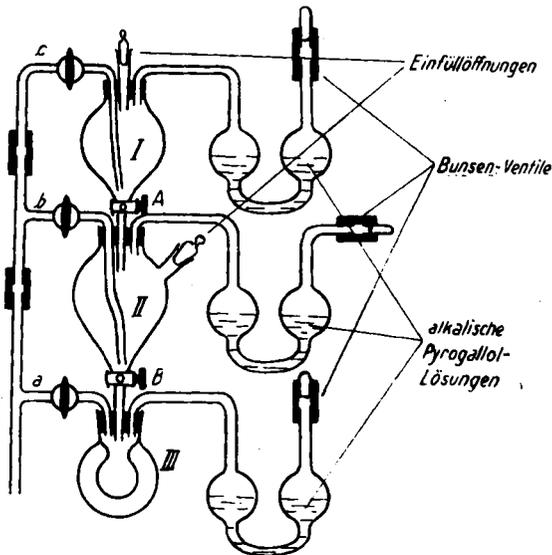
Aus der Racemisierungs-Geschwindigkeit ergibt sich, daß in einer 0.207-n. Natriummethylat-Lösung pro Sekunde 0.4% des Benzoinen enolisiert werden. Aus der Autoxydations-Geschwindigkeit (oder der Geschwindigkeit der Oxydation mit Fehlingscher Lösung) war diese Größe nicht zu berechnen; denn die Zahl der umgelagerten Ionen konnte die der oxydierten beliebig übertreffen, wenn sich die Enol-Ionen zum Teil wieder ketisierten, ehe sie zur Reaktion mit dem Sauerstoff (oder 2-wertigen Kupfer) gelangten. Das ist aber, wie die Übereinstimmung von Racemisierungs- und Oxydations-Geschwindigkeiten unter gleichen Bedingungen zeigt, nicht der Fall, und es taucht deshalb die Frage auf, wie es möglich ist, daß praktisch jedes einmal enolisierte Ion auch zur Oxydation gelangt. Zunächst ist nämlich nicht einzusehen, warum die H-Atome nicht auch zurückpendeln, nicht auch Ketisierungen eintreten. Das würde aber verständlich, wenn nach erfolgter Umlagerung des Ketol-Ions in das einfach geladene Enol-Ion sich auch das zweite H-Atom ionisierte und abdissoziierte, da damit der labile Wasserstoff den Molekül-Verband verließ. An der Reaktions-Kinetik ist diese schnelle Folge-Reaktion der limitierenden Phase natürlich nicht zu merken. Es läßt sich auch, da keine Messungen der zweiten Dissoziationskonstanten von *ortho*-Dioxy-Verbindungen vorliegen, nichts darüber aussagen, ob sie vom elektrochemischen Standpunkte aus zu erwarten ist. Trotzdem halten wir sie wegen der Beständigkeit der Enol-Stufe für sehr wahrscheinlich.

Auf den Mechanismus des Angriffes von Sauerstoff (oder 2-wertigem Kupfer) würde die Tatsache, daß letzten Endes die Ionen  $R.C(\bar{O}):C(\bar{O}).R$  in Reaktion treten, einen bemerkenswerten Ausblick eröffnen: Aus dem doppelt geladenen Enol-Ion müssen nur 2 Elektronen abgelöst werden, um es in das Diketon überzuführen. Autoxydation der  $\alpha$ -Ketole und ihre Oxydation mit Fehlingscher Lösung scheinen also so vor sich zu gehen, daß die beiden die Elektro-neutralität störenden Elektronen der doppelt negativ geladenen Enol-Ionen durch das zweiwertige Kupfer oder den Sauerstoff, der dabei Hydroperoxyd-Ionen bildet, aufgenommen werden. Dabei komplettierten sich die Elektronen-Schalen des Moleküls:  $\ddot{O}::\ddot{O}$ : zu denen des Ions  $:\ddot{O}:\ddot{O}:$ .

<sup>7)</sup> Wir sind damit beschäftigt, Oxydation und Racemisierung bei *ortho*-substituiertem Benzoin zu vergleichen, da wir davon eine weitere Klärung für das Problem der sterischen Hinderung erhoffen, vergl. A. 478, 112 [1930], u. zw. S. 119.

### Beschreibung der Versuche.

Die Messung der Racemierungs-Geschwindigkeit (bearbeitet von A. Dörken) mußte wegen der Autoxydation des Benzoin in alkalischer Lösung unter sorgfältigem Luft-Abschluß durchgeführt werden. Dazu diente der nebenstehend im Schnitt gezeichnete Glasapparat mit Verbindungen aus paraffinierten Gummistopfen und Schläuchen. In I wurde eine Natriummethylat-Lösung, in II eine methylalkoholische *l*-Benzoin-Lösung — beide von bestimmten Konzentrationen — gefüllt und dann die Luft durch nach L. Moser<sup>8)</sup> gereinigten, bei 20° mit Methylalkohol-Dampf gesättigten Handels-Stickstoff mit Hilfe der Leitungen a, b und c aus dem Apparat, den Lösungen in I und II und dem Polari-meter-Rohr III verdrängt.



Dieses Rohr<sup>9)</sup> war tubuliert und mit einem Mantel versehen, durch den das Wasser eines auf  $20.0 \pm 0.1^{\circ}$  gebrachten Thermostaten in raschem Strome gepumpt wurde. Um die Lösungen entsprechend vorzuwärmen, wurde die Zimmer-Temperatur ebenfalls auf  $20.0 \pm 0.2^{\circ}$  gebracht und mit einem am Apparat befestigten, in  $1/10$ -Grade unterteilten Thermometer kontrolliert. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hatte, wurde die Methylat- mit der Benzoin-Lösung durch Öffnen des Hahnes A vereinigt, mit Stickstoff durchgemischt, nach Öffnen von B unter Stickstoff-Druck in das Polarisations-Rohr laufen gelassen und der Drehungs-Rückgang in der üblichen Weise (Stoppuhr) verfolgt.

Die Berechnung der in Tabelle 3 angegebenen Werte erfolgte nach der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung. Als Anfangsdrehung wurde einer der ersten abgelesenen Winkel eingesetzt. Die Bedeutung der Kolumnen ist aus den Überschriften ohne weiteres ersichtlich. Aus den Mittelwerten  $\bar{K}$  der Geschwindigkeits-Koeffizienten ergeben sich bei Division durch die Methylat-Konzentrationen, bei denen die in I hängen gebliebenen, zurücktitrierten Flüssigkeitsmengen berücksichtigt wurden, die Werte von  $\bar{K}/C_{\text{Methylat}}$ .

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **110**, 132 [1920].

<sup>9)</sup> Rohr und Polarisations-Apparat sind Eigentum der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die sie uns für andere Arbeiten und die vorliegende Untersuchung zur Verfügung stellte. Wir sagen der Forschungsgemeinschaft auch an dieser Stelle ergebensten Dank für die wertvolle Hilfe.

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Methylalkohol; Temperatur:  $20.0 \pm 0.1^\circ$ .

C Benzoin: 0.043 m C Methylat: 0.035 n			C Benzoin: 0.042 m C Methylat: 0.122 n			C Benzoin: 0.042 m C Methylat: 0.207 n		
t	Winkel	K	t	Winkel	K	t	Winkel	K
0.0	2.62	—	0.00	2.44	—	0.0	1.32	—
3.0	2.26	0.049	1.47	1.93	0.160	1.3	0.91	0.29
6.65	1.95	0.044	3.62	1.36	0.162	1.7	0.83	0.27
10.9	1.60	0.045	4.27	1.21	0.164	2.2	0.73	0.27
15.8	1.27	0.046	6.72	0.84	0.159	3.1	0.57	0.27
21.7	0.98	0.045	8.10	0.67	0.160	4.3	0.40	0.28
30.8	0.63	0.046	10.67	0.43	0.163	4.8	0.34	0.28
43.15	0.32	0.049	13.04	0.29	0.163	5.4	0.29	0.28
62.0	0.13	0.048	15.67	0.19	0.163	5.8	0.26	0.28
$\infty$	0.00	—	$\infty$	0.00	—	$\infty$	0.00	—
		K 0.047			K 0.162			K 0.28

Die Messungen der Autoxydations-Geschwindigkeiten (bearbeitet von W. Schwarze) wurden in der früher geschilderten Weise<sup>10)</sup> vorgenommen. Die Abkürzungen in der Tabelle 4 sind dieselben wie in den früheren Abhandlungen dieser Reihe.  $\bar{K}$  ist das Mittel der 2.—5. K-Werte.

Tabelle 4.

Lösungsmittel: 24 ccm Methylalkohol; Temp.  $20.0 \pm 0.1^\circ$ , Schüttelgeschwindigkeit: 250 Touren pro Min.

Benzoin: 1 m Mol. Methylat: 5 m Mol.			Benzoin: 1 m Mol. Methylat: 8 m Mol.		
C Benzoin: 0.042	C Methylat: 0.210		C Benzoin: 0.042	C Methylat: 0.333	
$t_e$ 0.25	$x_e$ 1.00	$a_r$ 19.4	$t_e$ 0.166	$x_e$ 3.0	$a_r$ 20.1
t	x	K	t	x	K
0.50	3.8	0.318	0.33	3.8	0.495
0.66	4.4	0.300	0.50	4.1	0.424
1.33	7.6	0.290	1.00	8.3	0.476
2.33	11.2	0.273	1.50	11.1	0.471
3.33	14.1	0.290	2.33	14.1	0.462
5.15	17.6	0.260	3.33	17.2	0.466
		$\bar{K}$ 0.288			$\bar{K}$ 0.458

<sup>10)</sup> B. 62, 1949 [1929]; A. 478, 125 [1930].