

eintritt, und anschließend auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Alkohol entfärbte und filtrierte Lösung wird unter Einleiten von CO_2 auf dem Wasserbade eingengt, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die *Tricarbonsäure* kristallisiert beim Anreiben mit Äthylacetat/Benzol und wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 211–212°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216.2) Ber. C 49.99 H 5.59 Gef. C 49.97 H 5.70 Äquiv.-Gew. 73.0

cis-3-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1 cis, 2 trans, 4 cis): II wird wie I mit Permanganat oxydiert. Aus Aceton/Benzin farblose Kristalle. Schmp. 170°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216.2) Ber. C 49.99 H 5.59 Gef. C 49.79 H 5.69 Äquiv.-Gew. 72.1

Butan-tricarbonsäure-(1,2,3): 3 g *Hydroxysäure IX* werden mit 12 ccm 60-proz. Salpetersäure und einer Spur Vanadiumpentoxyd und Kupfer auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Oxydation beendet ist. Die aus der eingengten Lösung auskristallisierte Säure wird aus Äthylacetat/Aceton umkristallisiert. Schmp. 184–185° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ (190.2) Ber. C 44.22 H 5.21 Gef. C 44.12 H 5.47 Äquiv.-Gew. 62.6

GERHARD HESSE UND KONRAD MIX¹⁾

Ungewöhnlich verlaufende Oxydationen mit Perjodsäure, I

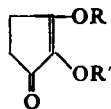
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 31. März 1959)

Bei Reduktonen und einigen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wird eine anomal verlaufende Perjodsäure-Oxydation gefunden, die an der Kohlenstoff-Doppelbindung angreift. Perjodsäure wird dabei teilweise zu freiem Jod reduziert. Einige neue Derivate der Reduktinsäure werden beschrieben.

Bei der Perjodsäure-Oxydation von Reduktonen machten wir die überraschende Feststellung, daß vorübergehend freies Jod ausgeschieden wird. Bald fanden sich noch andere wesentliche Abweichungen von dem gewohnten Bild dieser Reaktion²⁾, die eine genauere Untersuchung reizvoll machten.

Den ersten Einblick gab die Anwendung auf Reduktinsäure (I) und ihre Äther (II–IV).



I: $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$

II: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{H}$

III: $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$

IV: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

Nach den geltenden Vorstellungen sollte nur die freie Säure I zu α -Keto-glutar-säure oxydiert werden. Ihr „Ester“ II könnte, vielleicht aus der Diketonform heraus,

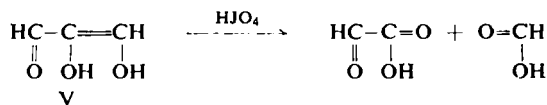
¹⁾ Dissertat. K. MIX, Univ. Erlangen 1958.

²⁾ M. L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. France 1937, 906; E. L. JACKSON, Org. Reactions II, 341, New York 1944.

α -Methoxy-glutarsäure geben. Die beiden anderen Äther würden nicht angegriffen, da sie keine freien Hydroxyl- und Ketogruppen in α -Stellung zueinander haben. Tatsächlich gaben aber die Verbindungen I und II sehr schnell und in fast quantitativer Ausbeute α -Keto-glutarsäure, III daneben noch Bernsteinsäure-halbaldehyd, während IV in 30 Stdn. nicht angegriffen wurde. Mit der Bildung von Ketosäuren stimmt die Sauerstoffbilanz der Reaktion überein. Alle drei Stoffe verbrauchen genau 4 Äquivalente Oxydationsmittel. Normale α -Diketone werden unter Verbrauch von 2 Oxydationsäquivalenten zu 2 Moll. Säure gespalten.

Vom Redukton des 6-Rings, dem Dihydropyrogallol, wird eine Spaltung mit Natriumperjodat berichtet, bei der sich ebenfalls vorübergehend Jod ausschied. Man erhielt aber nicht α -Keto-adipinsäure, sondern Glutarsäure und Kohlendioxyd³⁾, was möglicherweise auf das höhere p_H zurückzuführen ist.

Die Reaktion ist aber nicht auf cyclische Verbindungen beschränkt. Unter den gleichen Erscheinungen wird Trioseredukton (V) zu Glyoxylsäure (97% d. Th.) und Ameisensäure oxydiert.



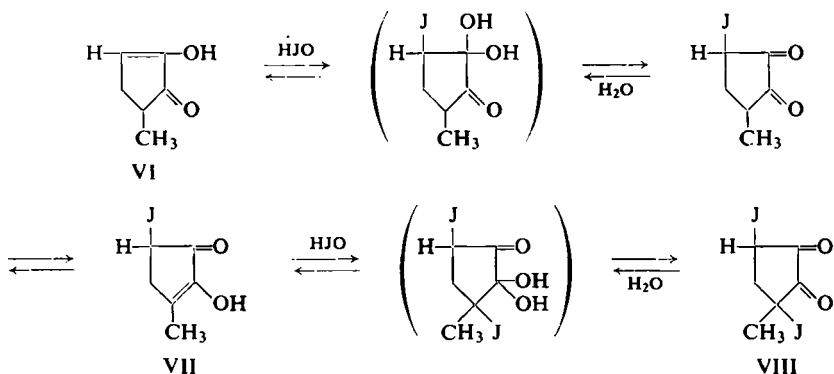
Es wurde dann gefunden, daß auch enolisierte α - und β -Diketone in der gleichen Weise reagieren. Besonders eingehend haben wir den „Meyerfeld-Körper“, enolisiertes 1-Methyl-diketo-cyclopentan (VI), untersucht. Der Angriff verläuft wieder unter Jodausscheidung und Verbrauch von 4 Oxydationsäquivalenten etwas langsamer als bei den bisher genannten Verbindungen. Statt α -Methyl-glutarsäure, die man erwartet, wurden zwei Oxocarbonsäuren erhalten, deren Struktur aus Materialmangel nicht geklärt werden konnte; in sehr geringer Menge konnte außerdem Lävulinsäure papierchromatographisch nachgewiesen werden. In diesem speziellen Fall verläuft die Reaktion nicht ohne Komplikationen. Sie wurden offenbar, als einmal das Diketon in großem Überschuß vorhanden war. Nach kurzer Zeit schied sich eine kristallisierte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_2$ aus, die sich als ein Dijod-Meyerfeld-Körper herausstellte. Mit schwefliger Säure ließ sich nämlich das Jod stufenweise wieder entfernen und über einen Monojod-Meyerfeld-Körper (VII) dieser selbst zurück-erhalten.

Für die Bildung zweier Substitutionsprodukte dieser Zusammensetzung kommen nur Jod oder unterjodige Säure in Frage. Mit Jod sind wir weder früher⁴⁾ noch jetzt zu kristallisierten Substitutionsprodukten von VI gekommen. Dagegen haben wir bei verschiedenen Enolen dieser Reihe die umkehrbare Anlagerung von unterhalogenigen Säuren beobachtet und neigen deshalb heute zu der Ansicht, daß uns hier eine Abfangreaktion für in der Reaktion gebildete unterjodige Säure gelungen ist. Der Reaktionsverlauf ist dann folgendermaßen zu deuten, wobei allerdings die Stellung der Jodatome und die Reihenfolge ihrer Einführung nicht streng bewiesen sind.

³⁾ M. L. WOLFROM und J. M. BOBBITT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2489 [1956].

⁴⁾ G. HESSE und K. BREIG, Liebigs Ann. Chem. **592**, 120 [1955].

Der unsubstituierte Meyerfeld-Körper bevorzugt die Enolform VI⁴⁾. Das erste Jod wird daher in 3-Stellung eintreten. Es ist wahrscheinlich, daß die jodierte Verbindung ebenso wie die chlorierte⁴⁾ und bromierte nun an der anderen Ketogruppe enolisiert und daher Struktur VII hat. Die weitere Jodierung führt dann zu VIII. Die α -Stellung



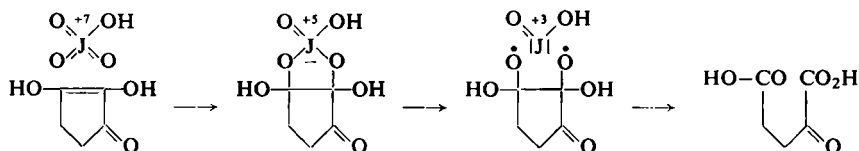
beider Jodatome zu Carbonylgruppen kann man auch daraus schließen, daß VIII aus angesäuerter Kaliumjodidlösung (mehr als 3 Äquiv.) Jod ausscheidet. Beide werden bei der Hydrolyse also überwiegend als J^\ominus -Ion erhalten und durch Wasserstoff ersetzt, nicht durch Hydroxyl.

Cyclopenten-(2)-ol-(2)-on-(1) wird von Perjodsäure ebenfalls jodiert, doch erhält man nur eine Monojodverbindung. Hier bleibt offenbar das Umspringen der Enolisation auf die andere Carbonylgruppe aus⁵⁾, und die Bindung eines zweiten Jods in 3-Stellung ist sterisch behindert. Es ist nicht gelungen, das so erhaltene 3-Jod-cyclopentandion-(1.2) wie die entsprechende Chlor- oder Bromverbindung zur Reduktinsäure zu verseifen. Das Jod löst sich positiv ab und kann nicht durch einen nucleophilen Substituenten verdrängt werden.

Die Jodierung des Meyerfeld-Körpers kann auch mit Jodsäure an Stelle von Perjodsäure erreicht werden. Auch in diesem Falle scheidet sich Jod aus.

Die Isolierung dieser Jod-Substitutionsprodukte gibt wichtige Anhaltspunkte für den Mechanismus der Reaktion. Er muß so beschaffen sein, daß auch Jodsäure dafür in Frage kommt und daß dabei Jod oder unterjodige Säure gebildet werden. Da in den Spaltprodukten stets eine Carbonylgruppe erhalten bleibt, dürfte der Angriffspunkt der Überjodsäure die Doppelbindung sein. Hier ergeben sich Anklänge an die Oxydation mit Bleitetraacetat.

Wir stellen für Reduktinsäure folgenden Hergang zur Diskussion:



⁵⁾ Vgl. G. HESSE, F. EXNER und H. HERTEL, Liebigs Ann. Chem. 609, 57 [1957], und zwar S. 65.

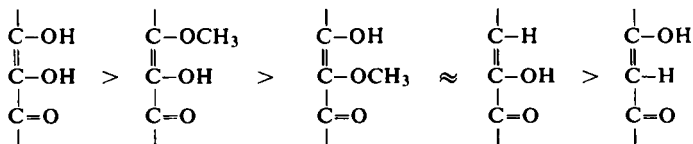
Das freie Jod bildet sich anschließend durch Disproportionierung der 3wertigen Stufe und wird normalerweise durch überschüssige Perjodsäure wieder langsam oxydiert. Fehlt dieser Überschuß, so kann es zur Reaktion mit der eingesetzten Verbindung oder Folgeprodukten kommen.

Für Jodsäure läßt sich ein entsprechender Verlauf formulieren, bei dem unterjodige Säure gebildet wird; aus dieser entsteht in dem oxydierenden Medium u. a. freies Jod.

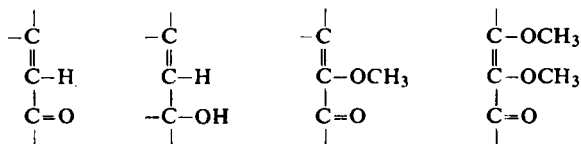
Bei den Reduktionen würde sich der Reaktionsablauf ebenso deuten lassen wie bei gesättigten α -Glykolen. Man versteht dann aber weder das Auftreten von Jod noch den gleichartigen Verlauf bei den Monoäthern, die keine cyclischen Perjodsäureester bilden können. Alles spricht dafür, daß der Angriff des Oxydationsmittels auch hier zuerst an der Doppelbindung erfolgt.

Doppelbindungen reagieren im allgemeinen nicht mit Perjodsäure. Es wurde deshalb mit einer Reihe gut zugänglicher Verbindungen der Umfang der Reaktion abgesteckt (Tab. S. 2432).

Zunehmend langsamer reagieren die Gruppierungen



Die folgenden Strukturen sind bei Raumtemperatur gegen Perjodsäure beständig



Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu Ergebnissen von A. CHATTERJEE und S. G. MAJUNDAR⁶⁾, wonach Zimtsäure bei Raumtemperatur in 4 Stdn. quantitativ unter Bildung von Benzaldehyd gespalten werden soll. Bei der Nacharbeitung fanden wir bei Raumtemperatur weder für *cis*- noch für *trans*-Zimtsäure eine merkliche Abnahme des Perjodsäure-Titers. Die indischen Forscher haben ihre Ansätze mit Wasserdampf destilliert, ohne vorher das Oxydationsmittel zu zerstören. Dabei tritt allerdings eine Spaltung ein, und wir bekamen dann nach 1 stdg. Destillation 20–25% d. Th. an Benzaldehyd bei beiden Isomeren. Es ist möglich, daß sich durch längeres Erhitzen auch höhere Ausbeuten erhalten lassen. Den theoretischen Folgerungen der Arbeit jener Autoren können wir uns allerdings nicht anschließen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Raumtemperatur nur dann ein Angriff stattfindet, wenn die Doppelbindung mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt und einer Carbonylgruppe konjugiert ist. Dann gleicht die Perjodsäureoxydation in ihrem Ergebnis vielfach der Ozonspaltung. Durch obige Einschränkungen besitzt sie eine hohe Spezifität, die analytisch und präparativ wertvoll sein kann. Sie

⁶⁾ Analytic. Chem. **28**, 878 [1956].

läßt sich vielleicht noch steigern, falls der Ersatz durch Jodsäure in allen Fällen mit guter Ausbeute möglich ist. Das soll demnächst untersucht werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Darstellung der Ausgangssubstanzen

Reduktinsäurederivate

1. *2-Methoxy-3-chlor cyclopenten-(2)-on-(1)*: Eine methanol. Lösung von 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2)⁷⁾ wird mit einem Überschuß von äther. *Diazomethan* über Nacht stehen gelassen. Die Lösungsmittel werden abgetrieben und der Rückstand bei 99–100°/12 Torr destilliert. Die farblose Flüssigkeit wird rasch dunkel. Ausb. ca. 77% d. Th.

2. *Reduktinsäure-methyläther (III)*: Das Methoxychlorketon oder der zweifache Äther IV wird mit überschüss. Kaliumcarbonat in verd. Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Mit einem geringen Überschuß konz. Salzsäure säuert man an, dampft i. Vak. trocken und zieht den Rückstand mit möglichst wenig heißem Nitromethan aus. Beim Erkalten kristallisiert die Hauptmenge von III aus, der Rest wird aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol erhalten. Durch Sublimation bei 125–130°/12 Torr erhält man ein ganz reines Präparat, Schmp. 135°, Ausb. 80–90% d. Th.

$C_6H_8O_3$ (128.1) Ber. C 56.24 H 6.29 Gef. C 56.38, 56.23 H 6.35, 6.19

Die Substanz für die erste Analyse war aus dem Dimethyläther IV, die andere aus Methoxychlorcyclopentenon erhalten worden.

Der Äther III ist eine recht starke einbasige Säure, die mit Lauge titriert werden kann. Er löst sich leicht in hydrophilen Lösungsmitteln, mäßig in Benzol und schlecht in Ligroin. Reduktionswirkung kann selbst mit einer alkalischen Lösung von Tillmans Reagenz nicht nachgewiesen werden.

Eisenchloridreaktion: in Wasser lila, verblaßt nach kurzer Zeit; in Methanol keine (Unterschied von II). Äther II und Äther III, die beide bei 134–135° schmelzen, geben Schmelzpunktsdepression auf 100–115°.

3. *Reduktinsäure-dimethyläther (IV)*: Durch Umsetzen von III mit *Diazomethan*. Sdp. 120°/12 Torr, Ausb. ~ 80% d. Th.

Tabelle der Oxydationsversuche (s. S. 2432)

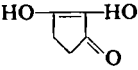
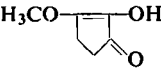
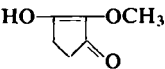



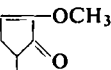
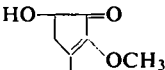
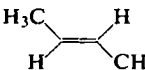
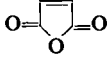
Alle Stoffe wurden in 0.01 *m* wäbr. Lösung bei Raumtemp. einem Überschuß von Perjodsäure ausgesetzt. Diese bestimmte den p_H -Wert. Die Versuche wurden abgebrochen, wenn das Titrationsergebnis sich mindestens 24 Stdn. lang nicht geändert hatte.

Präparative Oxydationen

1. *Reduktinsäure und Derivate*: Je 1 mMol Reduktinsäure (I), Methyläther II, Methyläther III und Dimethyläther IV wurde mit je 3 mMol Perjodsäure in 100 ccm Wasser bei Raumtemperatur vereinigt. I–III waren unter Jodentwicklung in 10 Min. zu Ende oxydiert (Verbrauch: 4 O-val). Der Dimethyläther wurde nur sehr langsam angegriffen, vielleicht unter vorausgehender Verseifung; dieser Versuch wurde daher nicht weiter verfolgt. Die drei anderen Ansätze wurden zur Ausbeutebestimmung nach Reduktion mit SO_2 mit einer salzsauren Dinitrophenylhydrazin-Lösung gefällt. Alle Fällungen wurden durch Schmelzpunkt und Papierchromatographie (Formamid/Nitrobenzol und Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:2,5) identifiziert und zur Analyse mehrfach aus Essigester umkristallisiert.

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7) G. HESSE, G. KREHBIEL und F. RÄMISCH, Liebigs Ann. Chem. **592**, 137 [1955].

Stoff	Verbrauch an Perjodsäure				Bemerkungen
	Zeit (Std.)	O-val/Mol	1. Stufe	Endstufe	
			Zeit (Std.)	O-val/Mol	
I 	0.2	4	30	4	Jod
II 	0.2	4	30	4	Jod
III 	0.2	4	30	4	(Jod)
IV 	0.2	0	30	0	
V HOCH:C(OH)·CHO	0.2	4	8	4	Jod
	1	4	10	4	Jod
VI 	1	4	30	4	(Jod)
	—	—	30	0	
Isomethylreduktinsäure ⁵⁾	3	6 (CO ₂)	kein scharfer Endpunkt		(Jod)
	3	2			Normale Glykolspaltung
	—	—	30	0	
H ₂ C:CH·CH ₂ OH	—	—	30	0	
	—	—	30	0	
Kojisäure ⁸⁾	wenige Minuten	+			Jod
Kojisäuremethyläther ⁸⁾	—	—	90	0	
Zimtsäure (cis- und trans-)	4	0	1*)	+*)	Jod

*) bei 100° ca. 25% d. Th. Benzaldehyd

Dinitrophenylhydrazon der α-Keto-glutarsäure: Zers.-P. 220°; aus I 97%, aus II 93%, aus III 72% d. Th. C₁₁H₁₀N₄O₈ (326.2) Ber. C 40.50 H 3.09 N 17.18
 Aus I Gef. C 40.47 H 3.44 N 17.02
 Aus II Gef. C 40.88 H 3.28

Dinitrophenylhydrazon des Bernsteinsäure-halbaldehyds: Schmp. 140°; aus III, ca. 25% d. Th. C₁₀H₁₀N₄O₆ (282.2) Ber. C 42.56 H 3.57 Gef. C 42.11 H 3.71

⁸⁾ Freundliche Privatmitteilung von Herrn Dr. S. TROFIMENKO, Evanston, Illinois.

2. *Triosereduktion*: 1 mMol Triosereduktion wurde mit 3 mMol Perjodsäure in 100 ccm Wasser oxydiert. Jodausscheidung trat sofort ein, und nach 10 Min. war die Umsetzung bereits beendet (4 O-val). In der reduzierten Lösung konnte papierchromatographisch (Methanol/Wasser 7:3 mit 3% NH₃) Ameisensäure gefunden werden. Glyoxylsäure wurde als Dinitrophenylhydrazon gefällt, 246 mg (97% d.Th.), und papierchromatographisch im System Formamid/Nitrobenzol mit authent. Material verglichen; *R_F* 0.18.

3. *Methylcyclopentenolon (Meyerfeld-Körper) (VI)*: 5 g (0.05 Mol) VI wurden, in wenig Wasser gelöst, in eine Lösung von ca. 22 g (0.1 Mol) Perjodsäure in 100 ccm Wasser eingegossen. Unter starker Erwärmung schied sich Jod aus. Man mußte stark kühlen. Die abgekühlte Lösung blieb 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde vom Jod abgesaugt, mit schwefliger Säure reduziert, die Hauptmenge des Jodids mit Bleicarbonat und Bleiacetat entfernt und das saure Filtrat 2 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach Zusatz von überschüss. Diazomethanolösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand fraktioniert.

a) Sdp.₁₃ 113°, farblose Flüssigkeit. Reinheit fraglich.

α-Keto-β-methyl-γ-formyl-propionsäure-methylester

C₇H₁₀O₄ (159.2) Ber. C 52.80 H 6.33 Gef. C 51.97 H 6.79

b) Sdp.₁₃ 136°, farblose Flüssigkeit. Vielleicht *α-Keto-β-methyl-glutarsäure-dimethylester*

C₈H₁₂O₅ (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 50.50 H 6.53

Eine Probe des Ätherextrakts wurde vor der Veresterung mit Dinitrophenylhydrazin gefällt. Es fiel ein schwerlösliches, rotes Derivat aus, Schmp. 145°, das aus Pyridin umkristallisiert werden kann. Die Farbe läßt vermuten, daß in a) eine Aldehydgruppe vorhanden ist. In der Mutterlauge konnte in sehr geringer Menge das Dinitrophenylhydrazon der *Lävulinsäure* papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Eine abgemessene Probe der Oxydationslösung, 3.08 mMol VI entsprechend, wurde nach der Reduktion mit schwefliger Säure alkalisch gemacht und mit Jod oxydiert. Es wurden 300 mg (25% d. Th.) *Jodoform* erhalten, Schmp. 119°. CHJ₃ (139.9) Ber. J 96.69 Gef. 96.5.

Die Titration der Aciditätszunahme während der Oxydation ergab die Neubildung von etwa einer sauren Gruppe pro Molekül VI.

Oxydationen mit unzureichender Menge Perjodsäure: 10 g (0.05 Mol) Perjodsäure, gelöst in 40 ccm Wasser, und 10 g (ca. 0.1 Mol) *Meyerfeld-Körper (VI)*, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden bei möglichst tiefer Temperatur unter starker Kühlung vereinigt. Als bald erfolgte Jodausscheidung und allmählich kristallisierte *Dijod-Meyerfeld-Körper (VIII)* in großen, farblosen, mitunter auch gelbbraun angefärbten Nadeln aus; Ausb. 6 g (67% d. Th., bezogen auf Perjodsäure). Er wird aus Methanol umkristallisiert; kleine Mengen können bei raschem Arbeiten i. Vak. auch unzersetzt sublimiert werden. Schmp. 174° (Zers.) bei raschem Erhitzen.

C₆H₆J₂O₂ (363.9) Ber. C 19.80 H 1.66 J 69.75

Gef. C 19.80, 19.76 H 1.95, 1.90 J 69.78

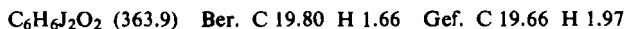
Der Stoff löst sich in Wasser wenig mit blaßgelber Farbe und neutraler Reaktion, in Lauge gut mit kräftig gelber Farbe. Silbernitratlösung fällt Jodsilber aus. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel. Eisenchlorid gibt in Wasser eine rotviolette Färbung.

Verhalten gegen Jodwasserstoff: 38.65 (44.65) mg VIII wurden in einer konz. Kaliumjodidlösung (luftfrei) mit Eisessig und etwas verd. Schwefelsäure einige Minuten auf siedendem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Jod entsprach 4.55 (5.25) ccm 0.1 *n* Thio-

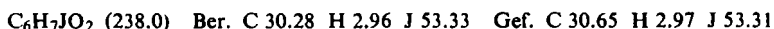
sulfat, etwa 1.5 Mol J_2 pro Mol Substanz. Ein Teil war sicher durch Nebenreaktionen verbraucht worden, denn nach 4stdg. Erhitzen auf 100° war die Lösung wieder hell und kein elementares Jod mehr nachweisbar.

Oxydation mit Jodsäure

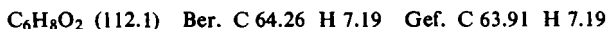
1.2 g Meyerfeld-Körper (VI), in wenig Wasser gelöst, wurden einer Lösung aus 910 mg Kaliumjodat in 8.5 ccm und 4.3 ccm $2n$ H_2SO_4 zugesetzt. Der Ansatz wurde sofort braun und schied allmählich 505 mg (30% d. Th., bezogen auf Jodsäure) Dijod-Meyerfeld-Körper (VIII) aus, der, wie oben beschrieben, gereinigt wurde. Schmp. 174° (Zers.), bei raschem Aufheizen.



Reduktion des Dijod-Meyerfeld-Körpers: 1. Stufe: 785 mg VIII wurden in wenig heißem Alkohol gelöst und 50 ccm Wasser zugesetzt. Die Suspension wurde 5 Min. lang gekocht und in dem Maße Hydrogensulfidlösung zugegeben, daß das ausgeschiedene Jod gerade reduziert wurde. Nach Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde mit Methylenchlorid ausgezogen und durch Eindampfen der organischen Phase Monojod-Meyerfeld-Körper (VII) in farblosen Kristallen erhalten, 360 mg (71% d. Th.). Zur weiteren Reinigung kann man bei $80^\circ/13$ Torr sublimieren oder aus Wasser umkristallisieren. Schmp. $119-120^\circ$.



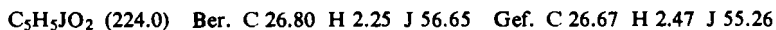
2. Stufe: 4.7 g (12.9 mMol) VIII wurden in wenig Methanol in der Hitze gelöst und die Lösung in eine konzentrierte, heiße Auflösung von 1.4 g (13.5 mMol) Natriumhydrogensulfid in Wasser eingegossen. Während der Reduktion wurden noch weitere 1.3 g Hydrogensulfid zugegeben. Beim Abkühlen schied sich VI in farblosen Nadeln aus. Sie wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. sublimiert. Ausb. 1.3 g (90% d. Th.) Meyerfeld-Körper (VI), Schmp. und Misch-Schmp. 107° .



Die Substanz ist jodfrei.

Auch durch Reduktion des Monojod-Meyerfeld-Körpers (VII) wurde reiner Meyerfeld-Körper (VI) erhalten.

4. 3-Jod-cyclopenten-(2)-ol-(2)-on-(1) wurde aus Cyclopenten-(2)-ol-(2)-on-(1) (Cyclopentandion-(1.2)) mit der halben molaren Menge Perjodsäure nach der für Dijod-Meyerfeld-Körper gegebenen Vorschrift in der gleichen Ausbeute erhalten. Man kristallisiert aus Wasser um oder sublimiert bei $100-120^\circ/3$ Torr. Schmp. 155° .



5. Zimtsäure: 250 mg cis- oder trans-Zimtsäure wurden in 70 ccm Methanol/Wasser 1:1 gelöst und mit 1.8 g Perjodsäure 4 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Die Hälfte der Lösung wurde dann mit schwefliger Säure reduziert und mit Dinitrophenylhydrazin behandelt, die andere 1 Stde. mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit dem Aldehydreagenz behandelt. In den nur bei Raumtemperatur behandelten Lösungen war kein Benzaldehyd nachzuweisen, nach der Wasserdampfdestillation erhielt man aber Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon (22-25% d. Th.).

6. Maleinsäure-anhydrid wurde in 0.01 m Lösung mit der 3fachen Menge Perjodsäure in 0.1 n H_2SO_4 in Wasser oder in Phosphatpuffer vom pH 6.8 angesetzt. Weder nach 3 tägiger Einwirkung bei Raumtemperatur noch nach weiteren 3 Tagen bei 70° war ein Verbrauch an Oxydationsmittel festzustellen.