

Die oxydative Spaltung der C—C-Bindung^{*)}

Von Dr. habil. RUDOLF CRIEGEE

Chemisches Institut der Universität

Marburg a. d. Lahn

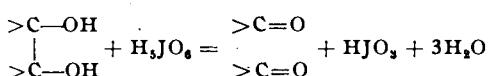
Eingeg. 4. Januar 1937

Die Reaktionen der organischen Chemie bestehen im Lösen und Verknüpfen von Atombindungen. Die Leichtigkeit, mit der irgendeine bestimmte Bindung bei einem chemischen Eingriff gelöst wird, hängt in erster Annäherung von der Art der Atome ab, die durch sie gebunden werden. Der stets sehr reaktionsfreudigen O—H- und N—H-Bindung („aktiver“ Wasserstoff!) als einem Extrem steht die meist träge C—C-Bindung als anderes Extrem gegenüber, während C—H-, C—O- und C—N-Bindungen Mittelstellungen einnehmen. Die „Festigkeit“ der C—C-Bindung erkennt man leicht an der Tatsache, daß man gewöhnlich an einer organischen Verbindung viele Umsetzungen vornehmen kann, ohne dabei das Kohlenstoffgerüst, also die Summe aller C—C-Bindungen, in Mitleidenschaft zu ziehen.

Oft gilt es aber, gerade eine C—C-Bindung zu sprengen, sei es zur Konstitutionsermittlung von Naturstoffen, sei es zur präparativen Gewinnung der Spaltstücke. Die thermische und die hydrolytische Spaltung kommen als Methoden hierfür nur selten in Frage, weil ihre Anwendbarkeit sehr beschränkt ist und die Versuchsbedingungen (Verkraukung, Kalischmelze) meist zu groß sind, um den gewünschten Zweck zu erreichen. Viel günstiger steht es mit der oxydativen Spaltung, die seit jeher besonders bei der mehrfachen C—C-Bindung mit Erfolg angewandt wurde. Bei diesem Verfahren sind die Spalt-Enden meist mit Sauerstoff besetzt, es entstehen also als Spaltprodukte Aldehyde, Ketone und Säuren.

Betrachtet man zunächst nur die oxydative Sprengung der einfachen C—C-Bindung, so ist es von vornherein klar, daß es aussichtslos ist, ein Paraffin in glatter Reaktion (d. h. unter Bildung einheitlicher Reaktionsprodukte) oxydativ spalten zu wollen. Abgesehen von der Trägheit aller Bindungen sind die verschiedenen C—C-Bindungen untereinander in ihrem chemischen Charakter so ähnlich, daß die Kette an den verschiedenen möglichen Stellen aufbrechen und ein Gemisch vieler Reaktionsprodukte auftreten würde. Die Voraussetzung einer glatten Spaltung ist also das Vorhandensein von gewissen Schlüsselatomen oder -gruppen, die einer bestimmten der vielen vorhandenen C—C-Bindungen einen besonderen Charakter aufprägen.

Bis zum Jahre 1928 gab es fast keine allgemein anwendbare Methode, eine einfache C—C-Bindung oxydativ glatt zu sprengen. Erst in diesem Jahre entdeckte der Franzose Malaprade¹⁾, daß α -Glykole von Überjodsäure in folgender Weise oxydiert werden:

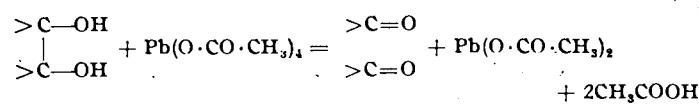


Das Molekül bricht also bei dieser Oxydation zwischen den die OH-Gruppen tragenden C-Atomen auseinander, und unter Abgabe zweier H-Atome entstehen zwei Moleküle Aldehyd

¹⁾ Nach einem Vortrag vor der Karlsruher Chemischen Gesellschaft und dem Bezirksverein Oberrhein des V. D. Ch. am 7. 12. 36.

¹⁾ Malaprade, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 186, 382 [1928].

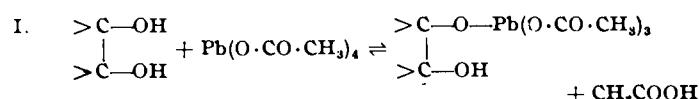
oder Keton. Ohne Kenntnis der Malapradeschen Arbeit — sie wurde, da sie zunächst rein analytische Zwecke, nämlich Nebeneinanderbestimmung von Jodsäure und Überjodsäure, verfolgte, in den Kreisen der Organiker erst später bekannt — wurde die gleiche „Glykolspaltung“ zwei Jahre nachher im Würzburger Institut gefunden²⁾, nur diente als Oxydationsmittel statt der Überjodsäure das von Dimroth³⁾ in die organische Praxis eingeführte Bleitetraacetat:



Trotz des gleichen Reaktionsverlaufes unterscheiden sich beide Oxydationsmethoden in gewissen Einzelheiten⁴⁾ und ergänzen sich insofern aufs beste, als Überjodsäure nur in wäßriger, Bleitetraacetat nur in nichtwäßriger Lösung gebraucht werden kann. Hauptsächlich aus diesem Grunde benutzen die Organiker meist das letztere. Auch andere Oxydationsmittel, z. B. Mangani-acetat und die aromatischen Jodoso-acetate, sind zur Spaltung der Glykole brauchbar, haben aber bisher keine Anwendung gefunden.

Auch abgesehen von der Richtung der Oxydation ist die Glykolspaltung bemerkenswert. Sie zeichnet sich vor den meisten Reaktionen der organischen Chemie durch drei Vorteile aus. Erstens verläuft sie quantitativ, denn sie führt weder zu einem Gleichgewicht noch finden i. allg. Neben- oder Folgereaktionen statt. Zweitens besitzt sie eine hohe Spezifität. Unter den zur Spaltung notwendigen Bedingungen sind einwertige Alkohole, 1,3- oder 1,4-Diole, 1,2-Diole mit ganz oder teilweise maskierten OH-Gruppen, ferner Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren gegen beide Oxydationsmittel durchaus beständig. Drittens ist die Geschwindigkeit so groß, daß man die Spaltung der sonst so tragen C—C-Bindung in allen Fällen in verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur ausführen kann. Die Halbwertszeiten der Oxydation mit Bleitetraacetat in $m/_{10}$ Eisessiglösung bei 20° liegen je nach dem Bau des Glykols zwischen $1/_{180}$ s und mehreren Stunden, unterscheiden sich also trotz des in allen Fällen gleichen Reaktionsverlaufes um 7—8 Zehnerpotenzen. Dabei kann die Geschwindigkeit wenigstens der langsameren Reaktionen noch um ein Mehrtausendfaches gesteigert werden, wenn statt des Eisessigs nichtsäure organische Lösungsmittel, wie Benzol, Tetrachloräthan usw., Anwendung finden.

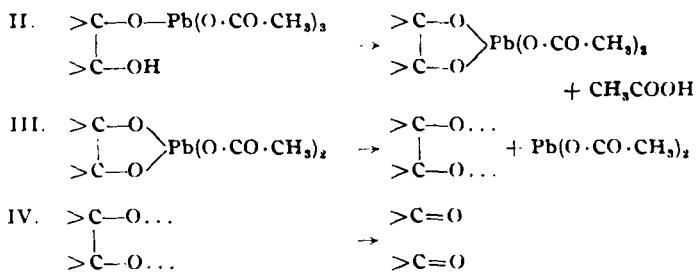
Wie kommt nun diese überraschend leichte Spaltung der C—C-Bindung zustande? Die nähere Untersuchung⁵⁾ der Oxydation mit Bleitetraacetat führte zu der Annahme, daß die Glykolspaltung aus vier Folgereaktionen besteht:



²⁾ Criegee, Liebigs Ann. Chem. 481, 275 [1930]; Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 260 [1931]. ³⁾ Dimroth u. Schweizer, ebenda 56, 1375 [1923].

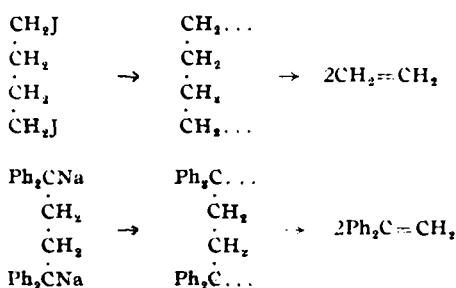
⁴⁾ Criegee, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 69, 25 [1934].

⁵⁾ Criegee, Kraft u. Rank, Liebigs Ann. Chem. 507, 159 [1933].



Reaktion I bedeutet eine Alkoholyse des Bleitetraacetats und ist umkehrbar. Gleichung II stellt ebenfalls eine Alkoholyse dar, bei der ein zweites Mol Essigsäure unter Bildung eines cyclischen Blei(IV)-acetat-glykolats austritt. Dies cyclische Zwischenprodukt muß angenommen werden, um die Tatsache zu erklären, daß cis-Diole immer viel (bis zu 10⁸ mal) schneller oxydiert werden als die isomeren trans-Verbindungen. Denn die Bildung des bleihaltigen Ringes muß um so leichter erfolgen, je günstiger räumlich die OH-Gruppen von vornherein für diesen Ringschluß liegen. Ob in denjenigen Fällen, wo man sich infolge extremer trans-Lage der Hydrolyse einen Ringschluß ohne sehr starke Spannung nicht vorstellen kann und wo trotzdem eine wenn auch langsame Spaltung des Diols erfolgt, nicht noch ein anderer Weg ohne cyclisches Zwischenprodukt möglich ist, muß zunächst dahingestellt bleiben.

Reaktion I und II bestimmen allein die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, I durch die Lage des Gleichgewichts, II durch ihre eigene Geschwindigkeit. Trotzdem sind es erst Vorstufen, denn bisher hat weder eine Oxydation noch eine Spaltung stattgefunden. Die Oxydation erfolgt erst in III, wo das Blei seine Wertigkeit von 4 auf 2 vermindert. Die Abspaltung des Bleidiacetats führt zu einem 1,4-Diradikal mit 2 „freien Valenzen“ am Sauerstoff. Nun hat sich gezeigt, daß in allen Fällen, wo man versucht hat, solche 1,4-Diradikale herzustellen, oder wo man ihre Entstehung erwarten könnte, eine Molekülpaltung zwischen den Atomen 2 und 3 erfolgt⁶⁾. So erhielt Hamonet⁷⁾ durch Halogenentzug aus 1,4-Dijod-butan Äthylen und Wittig⁸⁾ durch Herausnahme von Natrium aus Tetraphenyl-butan-dinatrium Diphenyl-äthylen:

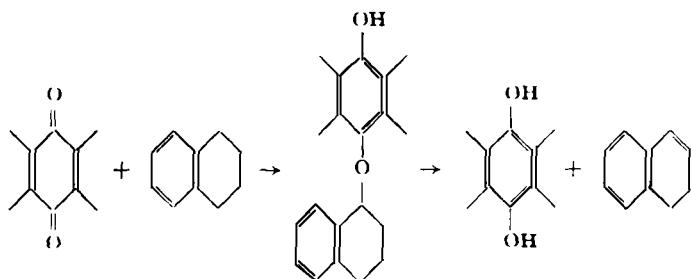


In genau gleicher Weise muß obiges 1,4-Diradikal im Sinne der Gleichung IV unter Bildung der Endprodukte der Glykolspaltung zerfallen.

Die Glykole werden also nicht etwa deswegen oxydativ gespalten, weil die C—C-Bindung in ihnen besonders schwach wäre, sondern nur darum, weil sich aus ihnen durch Dehydrierung leicht 1,4-Diradikale bilden. Erst in diesen ist die C—C-Bindung so schwach, daß sie spontan zerfällt. Eine Begründung für die Instabilität dieser Diradikale hat O. Schmidt⁹⁾ gegeben.

Wenn aber die Glykole zu Diradikalen dehydrierbar sind, warum gelingt dann ihre Dehydrierung und damit

ihre Spaltung nicht mit den Chinonen, die doch sonst typisch dehydrierend wirken und z. B. 1,4-Dihydro-naphthalin glatt in Naphthalin überführen? Wahrscheinlich sind mehrere Gründe dafür maßgebend. Vor allem konnte gezeigt werden, daß die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durch Chinone kein einfacher Vorgang ist, sondern so verläuft, daß sich erstere in 1,6-Stellung des chinoiden Systems unter Bildung von Hydrochinon-monoäthern anlagern¹⁰⁾. Erst diese Monoäther zerfallen bei höherer Temperatur in Hydrochinon und Dehydrierungsprodukt:



Weil sich nun ein Glykol nicht in gleicher Weise an ein Chinon anlagern kann — es müßten dabei Phenolperoxyde entstehen — fehlt die Voraussetzung dafür, daß es von einem Chinon nach der Art wie Kohlenwasserstoffe dehydriert werden kann.

Die allgemeinere Bedeutung der Glykolspaltung könnte mit einem gewissen Recht durch den Einwand in Frage gestellt werden, daß ja die Spaltung der einfachen C—C-Bindung eben nur dann möglich sei, wenn in dem Molekül gerade zwei benachbarte OH-Gruppen vorhanden wären. Darauf ist zunächst zu erwidern, daß nach dem eingangs Gesagten zu einer glatten Spaltung gewisse Schlüsselatome unbedingt notwendig sind. Ferner sind auch unter den Naturstoffen α -Glykole nicht so selten; Azafarin¹¹⁾ und die Auxine¹²⁾ seien als neuerdings aufgefundene Beispiele genannt. Aber auch alle Zucker, Glykoside und α -Monoglyceride sind α -Glykole im weiteren Sinne. Außerdem brauchen die beiden Hydroxylgruppen gar nicht alkoholischen Charakter zu haben, denn auch α -Oxsäuren und Oxalsäure werden durch Bleitetraacetat in gleicher Weise gespalten⁸⁾¹³⁾. Dasselbe geschieht, wenn eine oder beide OH-Gruppen durch NH₂-Gruppen ersetzt sind, wodurch auch α -Aminosäuren und α -Diamine in den Kreis der durch Bleitetraacetat oxydativ spaltbaren Verbindungen rücken. Vor allem gelingt es aber, Moleküle mit verschiedenen anderen Schlüsselgruppen in Glykole überzuführen und damit auf einem Umweg zu spalten. Z. B. gründete Karrer¹⁴⁾ einen neuen Abbau von Carbonsäuren auf der Reaktionsfolge: R.CH₂.COOH → R.CHBr.COOH → R.CHOH.COOH → R.CHOH.COOC₂H₅ → R.CHOH.C(CH₃)₂OH → R.CH=O, wobei die beiden vorletzten Stufen in den meisten Fällen überflüssig sein dürften.

Aber auch die **Kohlenstoff-Doppelbindung** ist auf dem Wege über die Glykole spaltbar, denn bekanntlich können Olefine 2 OH-Gruppen anlagern. Eine solche Anlagerung ist mit verschiedenen Reagenzien möglich; am meisten bemerkenswert sind solche, die die Addition in sterisch einheitliche Richtung lenken. Die unter der Einwirkung von Persäuren aus den Olefinen entstehenden Äthylenoxyde liefern bei der Hydratisierung i. allg. reine trans-Diole, während die Oxydation der ungesättigten Verbindungen mit verdünntem Kaliumpermanganat

¹⁰⁾ Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2758 [1936]; vgl. auch diese Ztschr. **49**, 323 [1936].

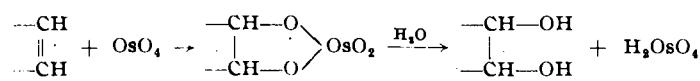
¹¹⁾ R. Kuhn u. Deutsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 883 [1933].

¹²⁾ Kögl u. Erzleben, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **227**, 51 [1934].

¹³⁾ Oeda, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 8 [1934]; Chem. Ztrbl. 1934, II, 220.

¹⁴⁾ Karrer u. Mitarb., Helv. chim. Acta **15**, 1218, 1399 [1932].

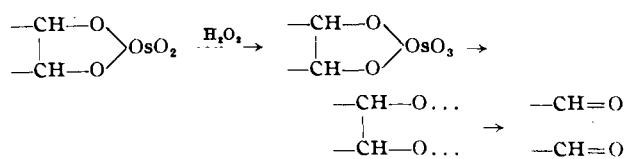
nach Wagner¹⁵⁾ oder mit Chloraten bei Gegenwart von Osmium-tetroxyd nach K. A. Hofmann¹⁶⁾ zu den isomeren cis-Diolen führt. Während die Tatsache, daß die hydrolytische Aufspaltung der Äthylenoxyde meist unter völliger Waldenscher Umkehrung verläuft, ohne ausreichende Erklärung hingenommen werden muß, ist das Entstehen der cis-Diole in den andern Fällen durchaus verständlich. Denn nach den Vorstellungen von Böeseken¹⁷⁾ addiert sich zunächst OsO₄ bzw. ein Manganoxyd an die Doppelbindung unter Bildung cyclischer Addukte, durch deren Hydrolyse die Diole gebildet werden:



Der Os- (oder Mn-) haltige Fünfring kann sich nun an den die Doppelbindung enthaltenden Ring ohne starke Spannung nur in cis-Stellung addieren, und die dadurch bewirkte cis-Lage der Sauerstoffatome bleibt auch nach der Hydrolyse bestehen, weil diese nur die Metall-Sauerstoff-Bindung berührt und daher keine Waldensche Umlagerung an den C—O-Bindungen hervorrufen kann. Diese zunächst hypothetischen Vorstellungen konnten im Falle des Osmium-tetroxyds durch Isolierung und Untersuchung der cyclischen Zwischenprodukte bewiesen werden¹⁸⁾.

Bei den meisten Oxydationen von Olefinen, die zu Glykolen führen sollen, entstehen daneben in mehr oder weniger großem Umfang Produkte einer weiter gehenden Oxydation, nämlich durch Spaltung der Doppelbindung entstandene Aldehyde, Ketone oder Säuren. In vielen Fällen dürften hierbei die Glykole Zwischenprodukte sein. Es ist aber auch ein Weg zur **direkten Spaltung der Doppelbindung** denkbar. Genau so nämlich, wie bei der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat die cyclische Bleiverbindung in Bleidiacetat und das 1,4-Diradikal zerfällt, sollten die cyclischen Olefin-OsO₄-Addukte in OsO₃ und das Diradikal zerfallen können. Das geschieht allerdings — wenigstens bei tieferen Temperaturen — nicht und gerade auf dieser Tatsache beruht ja die Möglichkeit, die Zwischenprodukte der K. A. Hofmannschen Reaktion im Gegensatz zu denen der Glykolspaltung in Substanz zu fassen. Versucht man aber, die cyclischen OsO₄-Addukte, in denen das Osmium ja 6 wertig geworden ist, unter ganz milden Bedingungen

mit ätherischem Wasserstoffperoxyd zu Verbindungen mit 8wertigem Osmium zu oxydieren, dann zerbricht das ganze Molekül in OsO₃ (das sofort zu OsO₄ oxydiert wird) und 2 Mol Aldehyd (oder Keton):



Offenbar ist die cyclische Verbindung mit 8wertigen Osmium ebenso unbeständig wie die mit 4wertigem Blei. Auf diesen Umsetzungen läßt sich ein präparatives Verfahren zur oxydativen Spaltung der Olefine gründen, indem man diese unter möglichstem Ausschluß von Wasser (damit die Bildung von Glykolen unterdrückt wird) bei Gegenwart von OsO₄ als Katalysator mit ätherischem Wasserstoffperoxyd oxydiert. In vielen Fällen treten dabei leider unerwünschte Nebenreaktionen ein; steht aber die Doppelbindung neben einem Benzolkern, dann sind die Ausbeuten an Oxydationsprodukten durchaus befriedigend.

Ganz ähnlich dürfte die direkte Oxydation der Olefine mit Permanganaten verlaufen, wobei sich vielleicht das Permanganat- oder Manganat-Ion, die ja beide in ihrem Bau dem OsO₄ formal gleich sind, zunächst an die Doppelbindung anlagern.

Bei allen bisher besprochenen Spaltungen kommt es also darauf an, ein 1,4-Diradikal ...O—C—C—O... (oder ...N—C—C—N...) zu erzeugen, das dann spontan in 2 Bruchstücke zerfällt. Bei gesättigten Verbindungen geschieht das durch geeignete Dehydrierung der Glykole, bei ungesättigten durch Anlagerung sauerstoffhaltiger Oxydationsmittel, wobei die zunächst entstehenden Addukte (evtl. nach weiterer Oxydation) unter Wertigkeitsverminderung des Metalls so zerfallen, daß zwei Sauerstoffatome an den Kohlenstoffatomen der ehemaligen Doppelbindung bleiben.

Zweifellos lassen sich nicht alle oxydativen Spaltungen von C—C-Bindungen in das Schema der 1,4-Diradikale pressen. In vielen Fällen werden Peroxyde als Zwischenprodukte eine im einzelnen noch unbekannte Rolle spielen. Auch bei der klassischen Spaltung der Doppelbindung mit Ozon bestehen noch keine Anhaltspunkte für eine Erklärung, wie die als sicher anzunehmenden Primär-Ozonide unter Lösung der C—C-Bindung in die isolierbaren Ozonide übergehen. Hier können daher erst weitere Untersuchungen Klarheit bringen.

[A. 3.]

Die Chemiluminescenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch wichtiger Blutspuren¹⁾

Von Dr. habil. W. SPECHT

Aus der Universitätsanstalt für gerichtliche Medizin
und naturwissenschaftliche Kriminalistik, Jena
Direktor: Prof. Dr. G. Buhtz

Eingeeg. 16. November 1936

Bei der Aufklärung von Kapitalverbrechen spielt die Auffindung und sachgemäße Auswertung einer Blutspur, der Nachweis des Blutes sowie die Feststellung der Blutart eine bedeutende, ja oft ausschlaggebende Rolle. Aus der Art, der Richtung der Blutspritze und dem Orte ihres Auffindens sind oft wesentliche Einzelheiten des Verbrechens zu rekonstruieren.

Während sich frische Blutspuren i. allg. leicht — meist bereits durch die mikroskopische Auffindung von Blutkörperchen — erkennen lassen, werden zur Auffindung

¹⁾ Vgl. Hesselink, „Blutspuren in der kriminist. Praxis“, diese Ztschr. 44, 653 [1931].

älterer Blutflecken stets besondere Hilfsmittel nötig sein. Denn Temperatur, Unterlage, Sonnenbestrahlung, Befeuchtung (künstliches Auswaschen), chemische Umsetzung des Blutfarbstoffes können die äußere Beschaffenheit und Farbe einer Blutspur grundsätzlich verändern. Häufig werden auch Blutspuren durch Beschmutzung überdeckt. Andererseits sehen gelegentlich die Eintrocknungs-rückstände z. B. roter Fruchtsäfte, Farblösungen, Tabakspeichel, Pilzrasen sowie Rostüberzüge einem Blutfleck nicht unähnlich.

Erleichtert wird die Erkennung von Blutflecken durch das im alten, eingetrockneten Blut vorgebildete Hämatin,