

Verwendung von Enolbenzoat 86% Ausbeute. Das Enolbenzoat ist aus dem Natriumsalz VII mit Benzoylchlorid zugänglich. Aus II wird Phenylimethylpyrazol nach folgender Vorschrift gewonnen:

Zu 108 g Phenylhydrazin werden 45 g konz. H_2SO_4 in 110 cm³ Wasser getropft. Ungeachtet des ausgeschiedenen Sulfats werden 132 g II zuge tropft. Die Innentemperatur steigt, das Salz verschwindet. Es wird 2 h auf 70 °C gehalten, danach mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Bei der Destillation gehen beim Kp₁₈ 138–141 °C 136 g Methyl-phenylpyrazol über, d. h. 85 % d.Th. Der überwiegende Teil davon (ca. 90 %) gibt beim Abkühlen Kristalle vom Fp 36 °C (1-Phenyl-3-methylpyrazol).

5-Methyl-1-pyrazol-carbonamid ($R=CO-NH_2$): Man erhält diese Substanz aus Semicarbazid-hydrochlorid bzw. aus dem Disemicarbazon des Acetessigaldehyds beim Behandeln mit Schwefelsäure nach K. v. Auwers und W. Daniel³⁷⁾; ferner ist sie aus Äthoxy-crotonaldehyd-acetal und Semicarbazid-HCl nach P. L. Viguier³⁾ zugänglich. Aus II und Semicarbazid-hydrochlorid gelingt die Bildung ebenfalls:

66 g II in 70 cm³ Wasser werden mit einer Lösung von 56 g Semicarbazid-chlorhydrat in 90 cm³ Wasser unter Eiskühlung ver-

³⁷⁾ J. prakt. Chem. (2) 110, 263 [1925].

setzt. Nach wenigen Minuten kommt es zur Selbsterwärmung und zur Ausscheidung von 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Nach einigen Stunden werden die Kristalle abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Fp (aus Chloroform-Petroläther): 116 °C. Die Umlagerung zum 3-Methyl-pyrazol-carbonamid tritt beim Kochen in Benzol oder beim Umkristallisieren aus Wasser ein, Fp 127 °C.

Methyl-isoxazol: Das Gemisch aus 3- und 5-Methyl-isoxazol entsteht bei der Umsetzung von VII mit Hydroxylamin-hydrochlorid³⁸⁾. Dieses Gemisch, vorwiegend aus 5-Methyl-isoxazol bestehend, wird auch aus II und Hydroxylamin-hydrochlorid erhalten:

Zu 132 g II und 60 cm³ Wasser wurde eine Lösung von 69 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 70 cm³ Wasser getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf etwa 50 °C. Nach Beendigung des Zutropfens wird 2 h bei 60–70 °C gehalten. Danach wird abgekühlt, mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bei Atmosphärendruck destilliert wird. Die zwischen 117 und 122 °C übergehende Fraktion besteht aus dem Gemisch von 3- und 5-Methyl-isoxazol (hauptsächlich 5-Methyl-isoxazol). Ausbeute 57 g, d. h. 68 % d.Th.

Eingeg. am 28. Februar 1955 [A 642]

³⁸⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 42, 59 [1909].

Zuschriften

Über den Ort des Sauerstoff-Angriffes auf n-Heptan

Von Dr. W. PRITZKOW

Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Es ist außerordentlich schwer, stellungsisomere aliphatische Verbindungen zu trennen oder nebeneinander zu identifizieren. Hierin liegt auch der Grund dafür, daß die Diskussion über den Ort des Angriffes von Reagenzien auf offenkettige Paraffine immer wieder auflebt.

Im Falle des Sauerstoff-Angriffes auf n-Paraffine liegt eine englische Arbeit vor¹⁾, derzufolge sämtliche C-Atome statistisch angegriffen werden. K. I. Iwanow²⁾ fand dagegen im Falle des n-Heptans nur einen Angriff in 2-Stellung, und E. Leibnitz³⁾ nimmt an, daß der Angriff vorwiegend am primären C-Atom erfolgt.

Wir haben die Frage am n-Heptan untersucht. Oxydiert man n-Heptan bei Gegenwart eines Katalysators (z. B. Mn- oder Co-Laurinat) bei 130°/2,5 atü bis zu einem Säuregehalt von ca. 0,5 Val/l, so lassen sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes 5 % einer Fraktion vom Kp 140–180 °C gewinnen, die zu ca. 65 % aus Keton (GO. Z. = 321) und zu 20 % aus Oxyverbindungen (OH. Z. = 109) besteht und die daneben noch etwas Ester enthält. Die Keton-Fraktion läßt sich durch alkalische Verseifung von Estern und Säuren befreien, sie enthält dann nur noch Heptanone und Heptanole.

Um in dieser Keton-Fraktion die isomeren Heptanone nebeneinander identifizieren zu können, wurde eine neue Abbau-methode unter Verwendung der Baeyer-Villiger-Reaktion ausgearbeitet.

Bei der Oxydation von jeweils 0,1 Mol eines reinen Heptanons mit 0,15 Mol Benzopersäure in Chloroform (Oxydationszeit 10 Tage bei Zimmertemperatur) erhält man nach der Aufarbeitung etwa 50 % Ester. Die Ester konnten mit Hydroxylamin in die entspr. Hydroxamsäuren überführt und diese papierchromatographisch getrennt werden. Es entstanden die zu erwartenden Säuren:

- aus Heptanon-2 → Essigsäure
- aus Heptanon-3 → Propionsäure und Valeriansäure
- aus Heptanon-4 → Buttersäure

bzw. die entsprechenden Hydroxamsäuren.

In gleicher Weise wurde die von Estern befreite Keton-Fraktion aus n-Heptanoxysäure mit Benzopersäure umgesetzt. Die entstandene Ester-Fraktion wurde durch Destillation isoliert, in das Gemisch der Hydroxamsäuren überführt und diese papierchromatographisch getrennt. Dabei wurden die Hydroxamsäuren von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure ge-

funden, ein Beweis dafür, daß in der Keton-Fraktion alle drei stellungsisomeren n-Heptanone vorhanden sein mußten.

Ein Vergleich der Chromatogramme des Persäureoxydats der Keton-Fraktion und des Persäureoxydats eines 1:1:1-Gemisches der reinen Heptanone ergab, daß im autoxydierten n-Heptan in etwa gleicher Menge Heptanon-2 und Heptanon-3 vorhanden sind, während Heptanon-4 nur in etwa der halben Konzentration vorkommt. Eine exakte quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Elution der Hydroxamsäuren und anschließende Kolorimetrie gelang nicht.

Das gleichzeitige Vorkommen aller drei Heptanone in autoxydiertem n-Heptan im ungefähren Verhältnis 1:1:0,5 beweist, daß der Sauerstoff an den sekundären C-Atomen der Heptan-Kette statistisch angreift. Daß ein Angriff am endständigen C-Atom der Kette nur in sehr geringem Maße stattfindet, ergibt sich daraus, daß Oenanthsäure nur in sehr geringer Menge im Oxydat nachweisbar ist. Bei der papierchromatographischen Aufarbeitung der gebildeten Säuren findet man vorwiegend Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure neben wenig Capronsäure und Oenanthsäure. Daneben entstehen in geringem Maße „oxydierte Säuren“, wahrscheinlich Oxy- und Ketosäuren, die bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

Eingeg. am 20. Juni 1955 [Z 210]

Bouillon-Geruch bei der Threonin-Spaltung

Von Prof. Dr. TH. WIELAND und H. WIEGANDT

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eine vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienene Zuschrift¹⁾ von H. Brockmann und B. Franck gibt uns Veranlassung über unsere auf dem gleichen Arbeitsgebiet liegenden Untersuchungen zu berichten. Bei unserer Beschäftigung mit der Zersetzung von α -Amino- β -oxysäuren und ihren Peptiden²⁾ war auch uns seit langem der später von Phillips³⁾ beschriebene typische Bouillon-Geruch in solchen „Hydrolysaten“, besonders des Threonins, gefallen. Wir haben deshalb vor einiger Zeit begonnen, den spezifischen Geruchstoff aus den Produkten der sauren Threonin-Zersetzung zu isolieren und können bestätigen, daß es sich hierbei um α -Ketobuttersäure handelt.

Threonin oder Allothreonin wurden 1 h im Bombenrohr mit konz. Salzsäure auf 160 °C erhitzt und die Ansätze nach teilweisem Abstumpfen der überschüssigen Salzsäure mit Äther extrahiert. In einem Falle kristallisierte beim Destillieren des Extraktes im Vakuum ein Teil der Substanz in hygroskopischen farblosen Kristallen vom Fp um 30 °C (31,5–32 °C⁴⁾) aus. Da diese Menge

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 303 [1955].

²⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, Chem. Ber. 82, 468 [1949] u. Th. Wieland, H. Cords u. E. Keck, ebenda 87, 1312 [1954].

³⁾ D. M. P. Phillips, Nature [London] 173, 1092 [1954].

⁴⁾ van der Steen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27, 231 [1902].

¹⁾ J. L. Benton u. M. M. Wirth, Nature [London] 173, 269 [1953].

²⁾ K. I. Iwanow, V. K. Sawinowa u. V. P. Zhakowskaja, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 72, 903 [1950].

³⁾ E. Leibnitz u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (4), 1, 337 [1955].

jedoch nicht zur Identifizierung ausreichte, haben wir den größten Teil als kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Fp 196 °C (N: gef. 19,7 %, ber. 19,8 %; C: gef. 42,6 %, ber. 42,6 %; H: gef. 3,9 %, ber. 3,6 %) abgeschieden. Das Derivat löst sich mit rotbrauner Farbe in wässrigem Alkali. Ein anderer Teil des Destillates wurde in das in schönen farblosen Nadeln kristallisierende Silbersalz (Ag gef. 50,98; ber. 51,5) übergeführt. Das Natriumsalz der freien Ketosäure reagiert mit H_2O_2 unter kräftiger CO_2 -Entwicklung

(Holleman-Reaktion) und diese erweist sich so als α -Ketosäure. Schließlich gelang es durch Umaminierung mit Glycin durch Erhitzen der Baryt-alkalischen Lösung eindeutig α -Aminobuttersäure papierelektrophoretisch und papierchromatographisch zu erhalten, ein Produkt, das sich bekanntlich bei der alkalischen Threonin-Zersetzung über dasselbe α -Keto-Zwischenprodukt bildet¹). Damit ist die Natur des Bouillon-Aromas auch durch Isolierung des Geruchstoffs erkannt. Eingegangen am 22. Juni 1955 [Z 209]

Versammlungsberichte

Kolloquium des Physikalischen Institutes der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

Probleme der Farben der Körper

Im Wintersemester 1954/55 wurde im Rahmen eines Kolloquiums das Problem der Farbe besprochen. Zunächst wurde die Farbe von organischen Substanzen behandelt. Bei ausgedehnten konjugierten Doppelbindungssystemen ist die langwelligste Absorption Übergängen zwischen Energiezuständen der π -Elektronen zuzuschreiben. Nach einem Näherungsverfahren, das die Gesamtheit der π -Elektronen als lineares Elektronengas wellenmechanisch behandelt, kann man über die Energiezustände der π -Elektronen, über die Lage der Absorptionsbanden, die Intensitäten und über die Polarisationsrichtungen gewisse allgemeinere Aussagen in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution machen. Die Gegenüberstellung mit experimentellen Beobachtungen zeigt, daß an Polyacenen und ähnlichen Molekeln eine Deutung der Bandenstruktur und eine Zuordnung einzelner Maxima zu bestimmten Übergängen trotz weitgehender Überdeckung der Banden möglich ist.

Die Farbe anorganischer Stoffe kann einmal durch Kationen mit großem elektrischen Feld (hohe Ladung und kleiner Radius) hervorgerufen werden. Im gleichen Sinne wirkt die Polarisierbarkeit des Anions (Vertiefung der Farbe, d. h. die Verschiebung des Absorptionsspektrums der Halogenide in der Reihenfolge F, Cl, Br, J nach längeren Wellen). Außerdem sind die Verbindungen, an denen Übergangselemente (mit nicht aufgeföllten inneren Elektronenschalen) beteiligt sind, meist farbig. Bei manchen Stoffen ist die Darstellungsart wesentlich. So ist Eisen(III)-oxyd, das man durch vorsichtiges Erhitzen von Eisen(III)-sulfat erhält, rot (Pompejanisch rot), während das Eisen(III)-oxyd normalerweise rotbraun-grau ist.

Beim Einbau und Anbau von Ionen in Gläser an und in die Raumgruppen der SiO_4 -Tetraeder unterscheidet man Netzwerkbildner (-former) und Netzwerkveränderer (-modifier). Farbgläser mit gleichem Gehalt an ein und demselben Farboxyd bei verschiedener Grundgläserzusammensetzung besitzen verschiedene spektrale Absorptionen. Technisch macht man hiervon in weitem Umfange Gebrauch. Die die einzelne spektrale Absorption bewirkenden innermolekularen Schwingungszustände sind von der Gesamtstruktur der Molekel abhängig.

Die Farbgläser mit Seltenen Erden sind zwar in den Farbeigenschaften auch abhängig von der Grundgläserzusammensetzung, diese Einwirkung ist jedoch geringer als bei den Ionen der Ordnungszahlen 22–29, 42 und 74. Die Blauverschiebung der Absorptionsbanden des Nd und Pr im Glas gegenüber dem Kristallzustand der reinen Verbindung dieser Elemente, ist nur gering und beträgt etwa 5 bis 10 μm .

Eine besondere Gruppe bilden die Anlaufgläser, wie Gelb- und Rotgläser. Solche Gläser, z. B. die ältesten bekannt als Silberkupferrubine, sowie die heute technisch bevorzugten CdS-Gelbgläser und CdS/Se-Rotgläser erhalten ihre Farbe im allgemeinen durch nachträgliche Wärmebehandlung. Man ist heute verfahrenstechnisch in der Lage, bei den CdS–CdS/Se-Gläsern die Absorptionskante zum kurzwelligen Gebiet innerhalb des Bereiches von 400 bis 620 $m\mu$ wahlweise zu verschieben.

Für die Farbe von Atom- oder Ionenkristallen ist die Breite der verbotenen Zone entscheidend. Sie läßt sich in einigen wenigen Fällen aus Atomdaten berechnen; in anderen Fällen können halbempirische Regeln über ihre Breite in Abhängigkeit von der Stellung der Atome im Periodensystem angegeben werden. Bei Elementkristallen wird die verbotene Zone schmaler, wenn man in der gleichen Spalte des Periodensystems von oben nach unten fortschreitet. Die Absorptionskante verschiebt sich dabei nach längeren Wellen. Vergleicht man Kristalle vom gleichen Gittertyp, bei denen die homöopolare Bindung allmählich in heteropolare übergeht, so verschiebt sich mit zunehmender Heteropolarität die Absorption nach kürzeren Wellen. Diese und andere Regeln wie z. B. die, daß die Absorptionskante bei Temperaturerhöhung bei vielen Kristallen nach längeren Wellen rückt, lassen sich wellen-

mechanisch qualitativ verstehen. Eine gleiche Verschiebung kann durch Gitteraufweitung bei Bildung von Mischkristallen auftreten.

Sind in einem Kristall freibewegliche Ladungsträger vorhanden, so tragen diese mit zur Absorption bei. Nach Drude und Zener ist diese Absorption proportional der Elektronenkonzentration und dem Quadrat der Wellenlänge. Bei Halbleitern genügend hoher Elektronenkonzentration rückt diese Absorption vom Ultraroten her bis ins Sichtbare und gibt bei weiterer Erhöhung metallischen Glanz. Die Lage von Grundgitterabsorptionskante und Konzentration der Elektronen im Leitungsband zusammen bestimmen die Farbe und den Glanz der Kristalle. [VB 691]

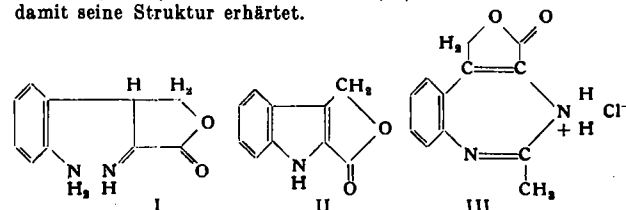
Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 8. Mai 1955

H. PLIENINGER, Heidelberg: *Synthesen in der Indolreihe.*

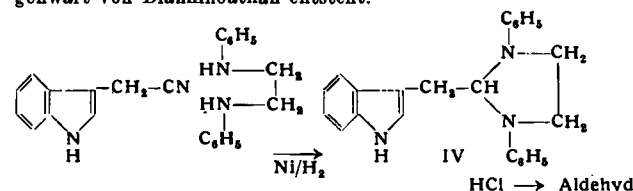
Vortr. gab einen Überblick über neue Ergebnisse, die das Indolgebiet berühren.

1. Ein schon früher aufgefundenen¹), vermutliches Zwischenprodukt der Fischerischen Indolsynthese (I) wurde zum Lacton der 3-Oxymethylindol-carbonsäure-2- (II) weiterkondensiert und damit seine Struktur erhärtet.



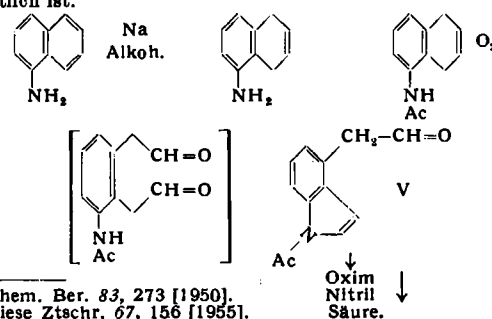
2. Ein aus dem Acetylderivat von I durch Salzsäure gebildeter roter Farbstoff wurde als neuartiger heterocyclischer Siebenring (III) erkannt.

3. Die kürzlich hier²) erwähnte Synthese von Aldehyd-Semicarbazonen aus Nitrilen durch Hydrierung in Gegenwart von Semicarbazid wurde weiter auf unges. Nitrile wie Δ 3-Cyclohexenylacetonitril und Ölsäurenitril ausgedehnt. Indol-3-acetaldehyd wurde auf einfache Weise über das Tetrahydroimidazolderivat IV gewonnen, das bei der Hydrierung des Indol-3-acetonitrils bei Gegenwart von Dianilinoäthan entsteht.



4. 5,6-Dimethoxyindol entsteht bei der katalytischen Hydrierung des 3,4-Dimethoxy-6-(nitro- oder amino-)benzylcyanids in guter Ausbeute.

5. Es wurde eine einfache Synthese für N-Acetyl-indol-4-acetaldehyd (V) und daraus Indol-4-acetonitril und Indol-4-essigsäure gefunden, deren Verlauf aus dem folgenden Formelschema ersichtlich ist.



¹) Chem. Ber. 83, 273 [1950].

²) diese Ztschr. 67, 156 [1955].

[VB 693]