

3-Oxy-5-thio-triazol-phenylhydrazinsalz.

Aus äquiv. Mengen beider Komponenten in alkohol. Lösung. Schwach gelbe Krystalle. Schmp. 155° aus Alkohol.

0.1079 g Sbst.: 29.0 ccm N (16°, 749 mm).

$C_8H_{11}ON_3S$. Ber. N 31.10. Gef. N 31.29.

Diacetyl-3-oxy-5-thiobenzyl-triazol.

Durch Kochen von Thiobenzyl-triazol V mit Essigsäure-anhydrid. Zähes Öl, welches bei der Behandlung mit Alkohol fest wird. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 89°.

0.0975 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 742 mm). — 0.1324 g Sbst.: 0.1099 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{13}O_3N_3S$. Ber. N 14.43, S 11.01.

Gef. » 14.53, » 11.40.

Disulfid aus 3-Oxy-5-thio-triazol.

Aus dem Thio-triazol III durch Bromwasser. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 245°. Der Stoff ist, im Gegensatz zu dem von Arndt dargestellten, frei von Krystallwasser, hat indessen den gleichen Schmelzpunkt.

0.0857 g Sbst.: 26.66 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1378 g Sbst.: 0.2791 g $BaSO_4$.

$C_4H_4O_2N_6S_2$. Ber. N 36.20, S 27.61.

Gef. » 36.26, » 27.85.

Durch Behandlung mit Alkali wird das Disulfid gespalten, wobei im wesentlichen das Thio-triazol III zurückerhalten wird. Das andere Spaltungsprodukt, welches unter Abspaltung von schwefliger Säure entsteht, konnte bisher nicht isoliert werden.

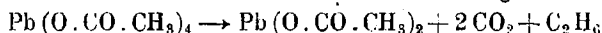
205. Otto Dimroth und Robert Schweizer: Bleitetraacetat als Oxydationsmittel.

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

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Bleitetraacetat, das aus Mennige und Eisessig bequem und in beliebigen Mengen herzustellen ist¹⁾, hat als Oxydationsmittel früher keine Anwendung gefunden; bei der Darstellung des Chinizarinchinons und hydroxylierter Oxy-anthradichinone haben wir es dem Bleisuperoxyd vorgezogen²⁾, weil man es in berechneter Menge anwenden kann und dadurch die in gewissen Fällen sehr lästige Trennung vom überschüssigen Bleisuperoxyd erspart. Eine Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig kann auch für oxydimetrische Titration Verwendung finden³⁾.

Bei dieser Gelegenheit hat der eine von uns beobachtet, daß Bleitetraacetat, in Essigsäure-anhydrid gelöst, beim Kochen rasch reduziert wird, und daß dabei neben Kohlendioxyd ein brennbares Gas entsteht. Man konnte eine Reaktion nach der Gleichung:



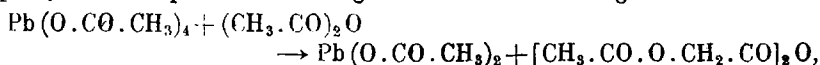
vermuten, und wir untersuchten deshalb den Vorgang näher. Wir fanden,

¹⁾ Hutchinson und Pollard, Soc. 69, 212 [1896]; Colson, C. r. 136, 1664 [1903]; elektrolytische Oxydation: Schall und Melzer, Z. El. Ch. 28, 474 [1922]; siehe auch Beschreibung der Versuche.

²⁾ Dimroth und Kämmerer, Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 484, 487 [1920]; Dimroth und Hileker, B. 54, 3058 [1921].

³⁾ Dimroth und Frister, B. 55, 1231 [1922].

daß sich derselbe nur in ganz untergeordnetem Maße in diesem Sinne abspielt, die Hauptreaktion erfolgt nach der Gleichung:



führt also zum Anhydrid der *O*-Acetyl-glykolsäure. Dies bedeutet eine direkte Oxydation einer Gruppe CH_3 zu $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, die im allgemeinen sehr schwierig und nur in ganz besonderen Fällen ausführbar ist⁴⁾.

Versuche, das Anwendungsbereich des Bleitetraacetats zu solchen Oxydationen vorläufig abzustecken, haben ergeben, daß es präparativ besonders für solche Fälle geeignet sein wird, wo ein leicht bewegliches, am Kohlenstoff sitzendes Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert werden soll. So wird Malonsäure-ester leicht zu Acetoxy-malonsäure-ester (*O*-Acetyl-tartronsäure-ester) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2$ und noch leichter Acetessigester zu dem noch unbekannten α -Acetoxy-acetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{R}$ oxydiert. Es lassen sich auch in Ketone, wie Aceton und Acetophenon mit Bleitetraacetat direkt Hydroxylgruppen einführen, und man erhält aus Acetophenon den Essigester des Benzoyl-carbinols, aus Aceton die Essigester des Mono- und schließlich auch des Dioxy-acetons, aber diese Reaktionen verlaufen erheblich träger als beim Acetessigester; man muß, um genügende Geschwindigkeit zu erzielen, bei etwas höherer Temperatur arbeiten, und die Folge davon ist, daß der Schutz, den die Acetylierung der Hydroxylgruppe gewährt, nicht mehr ganz genügend ist, so daß bei Anwendung äquimolekularer Mengen des Oxydationsmittels und -der zu oxydierenden Substanz ein Teil der letzteren unangegriffen bleibt, ein anderer Teil dafür weiterer Oxydation anheimfällt, so daß die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sinkt.

Auch Homologe des Benzols lassen sich mit Bleitetraacetat zu Alkoholen oxydieren; so erhält man aus Toluol, Diphenyl-methan und Triphenyl-methan die Acetyl-derivate des Benzylalkohols, Diphenyl- und Triphenyl-carbinols mit stark ausgeprägtem Unterschied in der Geschwindigkeit und folglich in der Einheitlichkeit der Reaktion, indem, wie zu erwarten war, die Geschwindigkeit der Oxydation vom Toluol zum Triphenyl-methan zunimmt.

Ein weiterer Anwendungsbereich des neuen Oxydationsmittels wird eben darin liegen, daß es die Abstufungen der Beweglichkeit eines am Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatoms recht exakt wird erkennen und messen lassen; denn man kann den Verlauf der Oxydation in homogener Lösung, z. B. in Eisessig, bequem maßanalytisch verfolgen und wird also Reaktionsgeschwindigkeiten messen können.

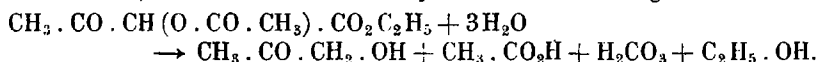
Wir hoffen, auch die Additionsfähigkeit der Doppelbindungen in dieser Weise erforschen zu können; einstweilen haben wir festgestellt, daß Äthylen-Doppelbindungen je nach dem vorhandenen Substituenten mit sehr verschiedener Geschwindigkeit oxydiert werden und zunächst bei Anethol die Reaktionsprodukte isoliert. Es sind dies die Essigester der beiden stereoisomeren 1-[*p*-Methoxy-phenyl]-1.2-pro-

⁴⁾ Eine Zusammenstellung solcher Oxydationen bei Stoermer, Die Oxydationen und Reduktionen der organ. Chemie in Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chemie II [1922].

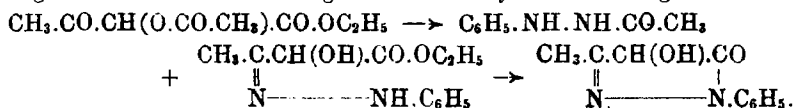
pandiole, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$; es werden also acetylierte Hydroxylgruppen an die Doppelbindung addiert.

Ich möchte mir für einige Zeit vorbehalten, die Untersuchung in den angedeuteten Richtungen weiterzuführen.

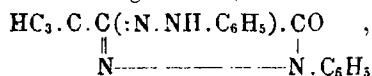
Daß dem Oxydationsprodukt des Acetessigesters die Konstitution eines acetylierten α -Oxy-acetessigesters zukommt, ergibt sich aus der Spaltung mit verd. Säure, die denselben in Essigsäure, Kohlensäure, Alkohol und Acetyl-carbinol zerlegt:



Ferner folgt die Richtigkeit dieses Formelbildes aus der Reaktion mit Phenyl-hydrazin. Man erhält mit diesem Reagens in der Kälte ein Phenyl-hydrazon, das in der Wärme mit überschüssigem Phenyl-hydrazin in der Weise weiter reagiert, daß die Acetylgruppe als β -Acet-phenylhydrazid herausgelöst wird und der Ringschluß zum Pyrazolon erfolgt:



Ein Oxy-pyrazolon, dem man eben diese Konstitution zugeschrieben hat, ist von Knorr und Pschorr durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolons erhalten worden; es ist nur sehr kurz in einer Patentschrift⁵⁾ beschrieben. In derselben ist der Schmp. 189—193° angegeben, während unser Produkt bei 225° schmilzt; demnach wären die beiden Stoffe, was schwer verständlich ist, verschieden. Unser Oxy-pyrazolon reduziert Fehlingsche Lösung und reagiert mit Phenyl-hydrazin nach Art einer Osazon-Bildung weiter; es entsteht das Phenyl-hydrazon



das als tautomere Azoverbindung geschrieben nichts anderes ist als das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon, mit dem es in allen Eigenschaften identisch ist.

Analog wie Acetessigester läßt sich der Benzoyl-essigester zum α -Acetoxy-benzoyl-essigester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 C_2H_5$, oxydieren, aus dem mit Phenyl-hydrazin das 1.3-Diphenyl-4-benzol-azo-5-pyrazolon entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Bleitetraacetat.

Die Erfahrungen bei der vielfachen Darstellung größerer Mengen Bleitetraacetat haben dazu geführt, daß wir das von Dimroth, Friedemann und Kämmerer beschriebene Verfahren⁶⁾ etwas abgeändert haben:

Wir benutzen einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben, in dem ein Thermometer angebracht ist und in dem ein Rührer mit Saugwirkung sehr nahe am Boden schnell rotiert; am Halse des Erlenmeyer-Kolbens wird ein aus feinmaschigem Drahtnetz zusammengebogenes Sieb befestigt, durch welches die Mennige in Mengen von 5–10 g eingetragen wird. Man wartet, bevor man eine neue Portion zügigt, jedesmal ab, bis die Mennige sich umgesetzt hat und farblos geworden ist.

⁵⁾ D. R. P. 75378, *Frdl.* III, 941. ⁽⁶⁾ B. 53, 485 [1920].

Die Temperatur halten wir auf 55–65°. Man kann in 1,5 kg Eisessig 600–650 g Mennige eintragen. Nach dem völligen Erkalten wird abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und der Preßkuchen mit 200 ccm Eisessig auf 50° erwärmt. Kleine noch nicht umgesetzte Reste von Mennige gehen dabei in Lösung, und beim Erkalten krystallisiert das Tetracetat farblos aus. Man erhält aus 600 g Mennige 300–350 g Bleitetracetat. Aus dem in der Mutterlauge vorhandenen Bleidiacetat kann man nach Colson durch Einleiten von Chlor noch eine erhebliche Menge Tetracetat gewinnen, das zusammen mit Bleichlorid auskrystallisiert. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ein noch mit wechselnden Mengen Bleichlorid vermengtes Produkt, das ohne weiteres zu Oxydationszwecken verwendet werden kann, nachdem man den Gehalt desselben jodometrisch ermittelt hat. Wir lösen zu dem Zweck etwa 0,5 g in 5 ccm warmem über Permanganat destilliertem Eisessig, geben eine Lösung von 12 g Natriumacetat und 1 g Kaliumjodid zu und titrieren nach 5 Min. mit Thiosulfat.

Bleitetracetat und Eisessig.

Da wir bei den Oxydationen als Lösungsmittel vorzugsweise Eisessig verwenden, war es besonders in Hinblick auf die Leichtoxydierbarkeit des Essigsäure-anhydrids wichtig zu ermitteln, ob nicht auch der Eisessig durch das Oxydationsmittel angegriffen wird. Zu allen Versuchen verwendeten wir Eisessig, der über Kaliumpermanganat destilliert war. Wir lösten 5 g Tetracetat in 50 g Eisessig und entnahmen aus der im Sieden gehaltenen Lösung von Zeit zu Zeit Proben, die gewogen und titriert wurden. Das Resultat war, auf je 5 g Lösung umgerechnet, folgendes: Anfangswert 20,05 ccm $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat, nach $\frac{1}{2}$ Stde. 19,85, nach 1 Stde. 19,7, nach $1\frac{3}{4}$ Stdn. 19,5 ccm. Im Laufe von $1\frac{3}{4}$ Stdn. waren also 2,6% des Bleitetracetats reduziert; die Beständigkeit des Eisessigs ist demnach keine vollständige, sie genügt aber durchaus zur Verwendung als Lösungsmittel, zumal meist bei niedriger Temperatur gearbeitet wurde.

Oxydation von Essigsäure-anhydrid zu [O-Acetyl-glykolsäure]-anhydrid.

Erwärmt man Bleitetracetat mit dem 6-fachen Gewicht Essigsäure-anhydrid im Ölbad zum Sieden, so löst es sich auf, und alsbald beginnt die Abscheidung des in Essigsäure-anhydrid sehr schwer löslichen Bleidiacetats in Form schuppiger Krystalle. Die Reaktion ist nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stde. beendet; die Lösung oxydiert dann nicht mehr eine Eisessig-Lösung von Leukomalachitgrün: Der Vorgang ist von gelinder Gasentwicklung begleitet; außer Kohlendioxyd erhält man ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, das weder in Kalilauge noch in Kupferchlorür-Salzsäure löslich ist, jedenfalls Äthan. Die Menge desselben beträgt jedoch nur 5% der nach der oben angeschriebenen Gleichung berechneten Menge. Das Bleidiacetat wird abgesaugt und aus dem Filtrat das Essigsäure-anhydrid im Vakuum im Wasserbad abdesilliert. Es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Öl, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wird. Der Vorlauf enthält noch Essigsäure-anhydrid; bei der zweiten Destillation erhält man das [O-Acetyl-glykolsäure]-anhydrid rein als farbloses Öl, das bei 20 mm zwischen 178° und 180° siedet. Aus 50 g Bleitetracetat erhielten wir 5 g reine Substanz, das sind 40% der berechneten Menge.

0,3314 g Sbst.: 0,5350 g CO₂, 0,1478 g H₂O. — 0,4870 g Sbst.: 0,7832 g CO₂, 0,2127 g H₂O.

C₈H₁₀O₇. Ber. C 44,02, H 4,62.
Gef. » 44,03, 43,86, » 4,99, 4,89.

In kaltem Wasser löst sich das Öl allmählich auf, indem die Flüssigkeit saure Reaktion annimmt, sie enthält dann O-Acetyl-glykolsäure.

Man kann die zwei Stadien der Verseifung des Anhydrides und der Esterverseifung durch Titration bestimmen: 0.3098 g Sbst., in eiskaltem Wasser gelöst und bei 0° mit Barytwasser titriert, verbrauchten 28.2 ccm $N/_{10}$ -Barytwasser. Dann wurde überschüssiges Barytwasser zugegeben und 20 Min. gekocht, sodann zurücktitriert. Es wurden nochmals 28.2 ccm verbraucht. Berechnet sind je 28.4 ccm.

Eine andere Probe wurde mit Kalilauge verseift und aus der Lösung das charakteristische, in Nadeln krystallisierende Calciumsalz der Glykolsäure hergestellt. Einige g des Anhydrids, die in einem Exsiccator über einem wohl nicht ganz wasserfreien Chlorcalcium aufbewahrt waren, erstarrten im Laufe eines Vierteljahres zu schönen Prismen, die sich in Wasser sofort mit saurer Reaktion lösten, aus Benzol unkrystallisiert, bei 66–68° schmolzen, also mit O-Acetyl-glykolsäure⁷⁾ identisch waren.

Oxydation von Aceton zu α -Oxy- und α, α' -Dioxy-aceton-acetat.

44 g Bleitetraacetat wurden in 60 ccm Eisessig mit 8.7 g Aceton ($1\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. Tetraacetat) unter Umschütteln erhitzt. Bei Siedetemperatur schreitet die Reaktion so schnell fort, daß die Mischung von selbst im Sieden bleibt, und nach 10 Min. ist das Oxydationsmittel aufgebraucht. Die zuerst gelbe Lösung wird am Schluß etwas dunkler. Beim Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum geht Acetol-acetat, nachweisbar mit Fehling'scher Lösung, in nicht unerheblicher Menge mit über. Der Rückstand wurde so lange mit Äther verrieben, bis das Bleidiacetat, das zuerst eine zähe Masse bildet, feinkörnig geworden ist. Da die im Äther befindliche Essigsäure durch festes Kaliumbicarbonat nicht völlig entfernt werden konnte, wurde unter Zugabe von Eiswasser mit Kaliumbicarbonat durchgeschüttelt, wobei wohl ein Teil des sehr leicht verseifbaren Esters hydrolytisch gespalten wird. Es hinterblieben 3.5 g einer farblosen Flüssigkeit, die im wesentlichen aus Acetol-acetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bestand, das zur Identifizierung in das Semicarbazon übergeführt wurde, welches aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 146° krystallisierte. Nef⁸⁾ gibt den Schmp. 145°, Locquin⁹⁾ den Schmp. 147–148° an.

0.1520 g Sbst.: 32.3 ccm N (18.5°, 743 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 24.28. Gef. N 24.33.

Um das Acetat des Dioxy-acetons zu erhalten, wurden 125 g Bleitetraacetat, 250 ccm Eisessig und 7 g Aceton (auf 1 Mol. Aceton etwas mehr als 2 Mol. Tetraacetat) in einem Kolben mit Rückflußkühler und Rührwerk auf 70–80° erwärmt. Die Menge des Bleitetraacetats nimmt langsam ab, nach etwa 7 Stdn. wird Leukomalachitgrün nicht mehr oxydiert; sodann wird aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Die bei der Vakuum-Destillation bis 100° übergehende Fraktion (10 g) besteht im wesentlichen aus Acetol-acetat, enthält aber noch freie Essigsäure, eine zweite Fraktion, bei 180° destillierend (3.6 g), erstarrt vollständig und besteht aus dem Diacetoxy-aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus Äther-Gasolin umkrystallisiert, erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmp. 46–47°, die in kaltem Wasser mäßig, in warmem leicht löslich sind.

0.2835 g Sbst.: 0.4996 g CO_2 , 0.1493 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 48.25, H 5.79. Gef. C 48.06, H 5.89.

Es bildet ein Semicarbazon, das aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 93° krystallisiert.

⁷⁾ Anschütz und Bertram, B. 36, 466 [1903].

⁸⁾ A. 335, 262 [1904].

⁹⁾ C. r. 138, 1274 [1904].

Da aus 7 g Aceton 21 g Diacetat zu erwarten sind, fällt zweifellos ein Teil der Substanz einer weitgehenden Oxydation anheim, während ein zweiter nur zum Acetol-acetat oxydiert wird.

Oxydation von Acetophenon zum Benzoyl-carbinol-acetat.

Die Oxydation läuft in Eisessig-Lösung bei 80—90° ebenfalls langsam ab. Zur Isolierung gießt man in Wasser, äthert aus, befreit die Äther-Lösung von der Säure, trocknet und destilliert. Bei der Vakuum-Destillation geht zuerst unangegriffenes Acetophenon über, dann folgt das Benzoyl-carbinol-acetat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, das wir durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat verseift und als freies Benzoyl-carbinol mit den bekannten Eigenschaften identifiziert haben. Die Ausbeute ist mäßig.

Oxydation von Malonsäure-ester zum Acetoxy-malonsäure-ester¹⁰⁾.

16 g Malonsäure-ester wurden mit 44 g Bleitetraacetat und 40 ccm Eisessig bei Wasserbad-Temperatur oxydiert, und dann in der wiederholt beschriebenen Weise aufgearbeitet. Bei 17 mm Druck wurden 3 Fraktionen aufgefangen, von 130—134°, 134—136° und 136—140°, die alle im wesentlichen aus dem gewünschten Reaktionsprodukt¹¹⁾ bestanden. Die mittlere Fraktion wurde analysiert.

0.2072 g Sbst.: 0.3732 g CO_2 , 0.1174 g H_2O . — 0.1278 g Sbst.: 0.2318 g CO_2 , 0.0678 g H_2O .

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 49.54, H 6.42. Gef. C 49.11, 49.46, H 6.34, 6.02.

Ein Teil der Substanz wurde verseift, in das schwer lösliche Bariumsalz verwandelt und daraus die freie Tartronsäure hergestellt, die mit einem Präparat anderer Herkunft verglichen wurde.

Oxydation von Acetessigester zu α -Acetoxy-acetessigester.

Zunächst wurde auch in diesem Fall die Oxydation in Eisessig-Lösung ausgeführt. 13 g reiner Acetessigester wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und 45 g (die molekulare Menge) Bleitetraacetat unter Schütteln in kleinen Anteilen zugegeben. Die Oxydation verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung lebhaft, und man hält durch Kühlung die Temperatur unter 45°. Man beobachtet jedesmal beim Eintragen des Oxydationsmittels eine schwache Gelbfärbung, die verschwindet, wenn die Tetraacetat-Krystalle sich gelöst haben und in Reaktion getreten sind. Die letzte Menge des Oxydationsmittels wurde bei gelindem Erwärmen in Reaktion gebracht, bis die Leukomalachitgrün-Probe negativ ausfiel. Die farblose bis schwach gelbliche Lösung wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sich das Reaktionsprodukt als Öl abscheidet; dies wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Bicarbonat entsäuert, sofort von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand ist ein schwach gelbliches Öl, das noch schwach nach Acetessigester riecht. Bei der Vakuum-Destillation ging bei 15—20 mm Druck bis 110° der unveränderte Acetessigester über, dann folgt bei 15 mm Druck von 120—122° die Hauptmenge (8 g) des Acetoxy-acetessigesters als schwach gelbes Öl, das von selbst beim Stehen farblos wird, bei erneuter Destillation aber auch wieder zunächst gelb übergeht. Diese vorübergehende Gelbfärbung ist vielleicht ein Hinweis auf im Gleichgewicht bei

¹⁰⁾ Bearbeitet von O. Schaaff.

¹¹⁾ Conrad und Brückner, B. 24, 2997 [1891]

höherer Temperatur auftretendes Enol. Diese Desmotropie-Frage wird später noch untersucht werden.

Die Ausbeute ist besser, wenn als Lösungsmittel statt des Eisessigs Benzol verwendet wird. Wir verfahren so, daß wir 92 g 96-proz., fein gepulvertes Tetracetat in eine Lösung von 30 g Acetessigester in 100 g thiophen-freiem und über Natrium getrocknetem Benzol in 4 Anteilen eintrugen, wobei wir die Temperatur nicht über 35° steigen ließen. Während das Tetracetat in Lösung geht, scheidet sich das in Benzol unlösliche Bleidiacetat zuerst flockig, dann krystallinisch aus, und man muß durch Reiben und Schütteln dafür sorgen, daß das Bleitetracetat sich nicht zusammenballt. Durch fraktionierte Destillation wurde das Reaktionsprodukt isoliert; doch dürfte es sich empfehlen, zuerst die Benzol-Lösung durch Ausschütteln von der entstandenen Essigsäure zu befreien. Unsere Substanz (24 g), bei 16 mm zwischen 110 und 130° destillierend, enthielt noch etwas Essigsäure und mußte von dieser durch Aufnehmen in Äther und Ausschütteln mit Bicarbonat befreit werden. Sie siedete dann zwischen 118 und 125°. Bei der ersten Fraktionierung erhält man als Nachlauf zwischen 150 und 175° ein gelbes Öl, das teilweise zu Krystallen erstarrte, die sich aus Petroläther umkrystallisieren ließen. Der unscharf zwischen 95 und 101° liegende Schmp. ließ darauf schließen, daß die Substanz nicht einheitlich war. Zur Trennung reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Man kann die Oxydation mit Bleitetracetat auch in Essigsäure-anhydrid-Lösung ausführen, die Resultate waren ähnlich wie in Benzol, ohne daß dies Lösungsmittel besondere Vorteile bot.

0.2062 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.1180 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1048 g H₂O.

C₈H₁₂O₅. Ber. C 51.04, H 6.43. Gef. C 51.23, 50.89, H 6.40, 6.49.

Der α -Acetoxy-acetessigester ist in Wasser nicht löslich; die wäßrige Schicht, zunächst neutral, nimmt bei einigem Schütteln durch Abspaltung von Essigsäure saure Reaktion an. Den acetyl-freien Oxy-acetessigester haben wir noch nicht isoliert. Gibt man zu der Substanz Phenolphthalein und dann tropfenweise Barytwasser, so beobachtet man, daß der Verbrauch an Barytwasser zuerst sehr schnell verläuft und dann erlahmt; doch scheinen sich die beiden aufeinander folgenden Reaktionen: Abspaltung der Acetylgruppe und Verseifung des Oxy-acetessigesters nicht scharf von einander abzugrenzen. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reduziert; Kupferacetat-Lösung gibt nicht, wie mit Acetessigester, Ausscheidung eines Cu-Salzes, sondern wird in der Kälte langsam unter Fällung von Kupferoxydul reduziert. Diese Reduktion geht offenbar in dem Maße vor sich, als der Essigsäure-Rest hydrolytisch abgespalten wird; denn Substanz, die einige Zeit mit Wasser gestanden hatte, reagiert sehr viel schneller mit Kupferacetat. Eisenchlorid gibt augenblicklich eine schmutzig braunrote Färbung, die sich von der Eisenchlorid-Reaktion des Acetessigesters wesentlich unterscheidet.

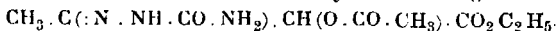
Die ätherische Lösung des Acetoxy-acetessigesters entwickelt mit Natrium lebhaft Wasserstoff; die Lösung reagiert dann mit Jod, Jodmethyl und Benzoylchlorid; die Reaktionsprodukte haben wir noch nicht untersucht. Bleitetracetat wirkt in der Kälte kaum, wohl aber in der Siedehitze auf den Acetoxy-acetessigester ein, auch dies Reaktionsprodukt ist noch nicht untersucht.

Keton-Spaltung des α -Acetoxy-acetessigesters.

1 g Substanz wurde mit 5 ccm 5-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt; es löst sich dabei im Laufe 1 Stde. unter Entwicklung eines die Schleimhäute heftig reizenden Geruches. Beim Erkalten fällt eine sehr kleine Menge farbloser, glänzender Blättchen aus. Diese Nebenprodukte wurden nicht untersucht. Der Hauptsache nach ver-

läuft die Spaltung unter Bildung von Acetol, Essigsäure, Alkohol und Kohlensäure. Das Acetol wurde nach Nef¹²⁾ als Semicarbazon isoliert, das, übereinstimmend mit der Angabe von Wolff¹³⁾, bei 195—197° schmolz. Auch eine Analyse bestätigte die Identität. In einer zweiten Probe wurde das Acetol mit Phenyl-hydrazin in das Osazon des Methyl-glyoxals übergeführt und als solches identifiziert.

Semicarbazon des Acetoxy-acetessigesters,



Beim Schütteln mit der äquivalenten Menge Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst sind, vollzieht sich die Reaktion unter Selbsterwärmung. Man kühlt, um Zersetzung zu vermeiden, und erhält das Semicarbazon quantitativ in farblosen Krystallen, die aus Benzol in kurzen Prismen, welche Krystallbenzol enthalten, erhalten werden. Es ist in kaltem Benzol oder Wasser schwer löslich; aus warmem Wasser läßt es sich bei raschem Arbeiten umkrystallisieren und schmilzt dann bei 124°, beim Kochen mit Wasser aber zersetzt es sich.

0.1534 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 26.7 ccm N (18°, 747 mm).

C₉H₁₅O₅N₃. Ber. C 44.06, H 6.17, N 17.14.

Gef. » 44.07, » 6.27, » 17.12.

Acetoxy-acetessigester und Phenyl-hydrazin.

Gibt man äquimolekulare Mengen ohne Lösungsmittel zusammen, so verdickt sich unter starker Wärmeentwicklung das Ganze zu einem gelben Öl und es scheiden sich Wassertröpfchen ab. Ohne das Phenyl-hydrazon, das hier jedenfalls vorliegt, zu isolieren, wurden noch 3 Mol. Phenyl-hydrazin zugegeben, und da in der Kälte keine Reaktion erfolgte, auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Entwicklung von Ammoniak färbt sich die Masse braunrot und erstarrt nach $\frac{3}{4}$ Stdn. zu einem Krystallbrei, in welchem unter dem Mikroskop farblose und gelbe Krystalle zu erkennen sind. Die Trennung gelingt, wenn man das Gemisch mit Benzol (auf 3.8 g Ester 25 ccm Benzol) verreibt. Das ungelöste Krystallpulver wurde mit 200 ccm Benzol zum Sieden erhitzt. Ein Teil, 1.9 g, blieb ungelöst, aus der Benzol-Lösung fallen beim Erkalten 1.1 g farblose, glänzende Krystalle aus, die sich nach Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Farbreaktionen als identisch erwiesen mit β -Acet-phenylhydrazid. Der auch in heißem Benzol unlösliche Rückstand ließ sich bei vorsichtigem kurzem Erwärmen aus Eisessig umkrystallisieren, beim Kochen mit Eisessig färbt sich die Lösung unter Zersetzung tiefrot. Man erhielt farblose Blättchen von rhombischer Form, die man nach dem Absaugen mit Benzol nachwäscht. Sie schmelzen bei 225° unter Zersetzung, lösen sich in Säuren farblos, in Natronlauge gelb und reduzieren Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Dies Verhalten sowie die Analyse stimmt auf die Formel des 1-Phenyl-3-methyl-4-oxy-5-pyrazolons.

0.1762 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.16, H 5.30, N 14.74.

Gef. » 62.93, » 5.43, » 14.77.

Mit dieser Formel stimmt auch das Verhalten überein, das die Substanz beim weiteren Erhitzen mit Phenyl-hydrazin zeigt. Erwärmt man mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure, so färbt sich die Lösung tief rot,

¹²⁾ A. 335, 213 [1901].

¹³⁾ A. 391, 40 [1912].

und es krystallisiert das Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon aus.

Dieselbe Substanz ist auch in dem oben erwähnten in der Kälte bereiteten Benzol-Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemenges vorhanden. Er läßt bei längerem Stehen noch etwas Acet-phenylhydrazid fallen, die Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen einen orangefarbenen Krystallbrei, der mit Alkohol von etwas anhaftendem Phenyl-hydrazin befreit (Rückstand 1.3 g) und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Orangefarbene Prismen, nach Schmelzpunkt, Analyse und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem genannten Azokörper.

Oxydation von Benzoyl-essigester zu α -Acetoxy-benzoyl-essigester.

Benzoyl-essigester wurde in Eisessig-Lösung bei 40° mit der äquimolekularen Menge Tetracetat oxydiert und aufgearbeitet, wie beim Acetessigester beschrieben. Bei der Destillation ging bei 1 mm Druck die Hauptmenge zwischen 140 und 143° als hellgelbes Öl über. Die Ausbeute betrug 45 % der Theorie.

0.0922 g Subst.: 0.2116 g CO₂, 0.0465 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₅. Ber. C 62.37, H 5.64. Gef. C 62.59, H 5.64.

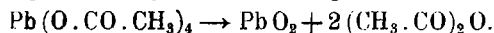
Die Substanz verhält sich ganz wie das analoge Derivat des Acetessigesters, ist unlöslich in Wasser, spaltet aber beim Schütteln damit rasch Essigsäure ab, reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber Kupferacetat-Lösung in der Kälte und gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung. Natrium entwickelt mit der ätherischen Lösung lebhaft Wasserstoff. Die Reaktionsprodukte, welche die Natriumverbindung mit Jod, Methyljodid und Säurechloriden gibt, sind noch nicht untersucht.

Als 3 g Ester mit 140 ccm 10-proz. Schwefelsäure gekocht wurden, ging er im Verlauf von 2 Stdn. langsam in Lösung, der Dampf derselben reizt zu Tränen. Durch Ausäthern erhielt man Benzoyl-carbinol mit all seinen charakteristischen Eigenschaften.

Gibt man zu der Eisessig-Lösung des α -Acetoxy-benzoylessigesters 3 Mol. Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure, so fällt sofort ein farbloser Niederschlag, vermutlich das Phenyl-hydrazon, aus, der sich beim Kochen mit roter Farbe löst. Es wurde 10 Min. im Sieden erhalten; beim Erkalten erhielt man rote Krystalle, die aus wenig Eisessig umkrystallisiert wurden. Rote Nadelchen vom Schmp. 170—171°, in allen Eigenschaften und nach Analyse identisch mit Benzolazo-1.3-diphenyl-5-pyrazolon.

Bleitetracetat und Kohlenwasserstoffe.

Benzol löst, wie schon Hutchinson und Pollard mitteilen, Bleitetracetat besonders in der Siedehitze reichlich auf, aber auch bei Verwendung von mit Natrium getrocknetem Benzol beobachtet man Braunfärbung und Abscheidung eines braunen Niederschlags. Da Bleitetracetat sich auch im Exsiccator über Schwefelsäure von der Oberfläche aus langsam braun färbt, war anzunehmen, daß sich dabei das Tetracetat unter Abspaltung von Essigsäure-anhydrid nach folgender Gleichung zersetzt:



Bei einem mit besonderer Sorgfalt vorbereiteten Versuch mit einem über Schwefelsäure getrockneten, ganz farblosen, aber nicht nach Essigsäure riechenden Präparat und lange getrockneten Lösungsmittel und Gefäßen, färbte sich, als 10 g Tetracetat mit 30 ccm Benzol übergossen wurden, dieses nur leicht gelb; der größte Teil des

Tetracetats löste sich in der Siedehitze zu einer schwach gelben Lösung, deren Farbe auch bei 4-stündigem Kochen sich nicht vertiefte, und beim Erkalten schieden sich rein weiße Krystalle aus. Es sind also doch Spuren von Feuchtigkeit, welche die Bildung von Bleidioxyd in Benzol bewirken. Durch Zusatz kleiner Mengen Eisessig läßt sich die Braunfärbung verhindern.

Benzol ist gegen Bleitetracetat sehr beständig; 1 g, mit 15 ccm reinem Benzol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig 5½ Stdn. gekocht, hatte nur 1% seines Oxydationswertes eingebüßt.

Toluol wird viel leichter angegriffen: 120 g 93-proz. Tetracetat wurden mit 40 g (2 Mol.) thiophen-freiem Toluol in 200 ccm über Permanganat destilliertem Eisessig 4 Stdn. gekocht. Die Lösung oxydierte dann Leukomalachitgrün nicht mehr zum Farbstoff. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde dann abdestilliert, der Rest mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit Kaliumbichromat von der Essigsäure befreit und getrocknet. Als Rückstand blieb eine schwach gelbe, angenehm ester-artig riechende Flüssigkeit, die bei gewöhnlichen Druck fraktioniert wurde. Dabei wurden 7.5 g erhalten, die zwischen 200 und 225° siedeten, von denen bei nochmaliger Destillation der größte Teil zwischen 210 und 218° destillierte und durch Verseifung sich als Benzylacetat erwies. Es wurden also 20% des Bleitetracetats dazu verwandt, Toluol zu Benzylacetat zu oxydieren.

Diphenyl-methan: 40.5 g Bleitetracetat (98-proz.) wurden beim Kochen mit 15 g Diphenyl-methan (1 Mol.) und 40 ccm Eisessig schon in 1 Stde. aufgebraucht. Es wurde in derselben Weise aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum erhielt man 7.5 g unverändertes Diphenyl-methan und 6.6 g einer im wesentlichen aus Diphenyl-carbinol-acetat bestehenden Fraktion, aus welcher dies bei nochmaliger Destillation rein vom Schmp. 40° erhalten werden konnte. Zur Sicherstellung der Identität wurde es verseift und das Diphenyl-carbinol isoliert.

Triphenyl-methan: Unter ähnlichen Bedingungen ist beim Triphenyl-methan schon nach 20 Min. das Oxydationsmittel verbraucht. Das sehr leicht verseifbare Triphenyl-carbinol-acetat wurde in Form des freien Carbinols identifiziert.

Bleitetracetat und Äthyl-Derivate.

Anethol reagiert sehr leicht und glatt mit Bleitetracetat. Trägt man in eine Lösung desselben in Eisessig Bleitetracetat in kleinen Anteilen ein, so beobachtet man stets das Auftreten eines gelben bis gelbroten Farbtönen, der verschwindet, wenn das Oxydationsmittel aufgebraucht ist. Das Spiel wiederholt sich, bis die äquimolekulare Menge zugegeben ist, und deutet auf ein Zwischenprodukt der Oxydation hin. Es wird bei der Oxydation viel Wärme entwickelt, und es wurde deshalb gekühlt, so daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Bei der Aufarbeitung erhielt man neben einer sehr kleinen Menge unangegriffenen Anethols das Oxydationsprodukt als Acetylverbindung, das wir mit alkohol. Kali verseiften. Sodann wurde im Vakuum destilliert, wobei fast alles bei 22 mm bei 194—196° übergang und in der Vorlage erstarrte. Die fraktionierte Krystallisation aus Benzol, des leicht löslichen Anteils aus Petroläther, ergab, daß ein Gemenge der beiden von Balbiano¹⁴⁾ isolierten, stereo-

¹⁴⁾ C. 1907, II 50.

isomeren 1-[*p*-Methoxy-phenyl]-1,2-propandiole, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, vorlag, von denen das eine nach Balbiano bei 114–115°, das andere bei 62–63° schmilzt. Wir begnügten uns damit, als die eine Fraktion den Schmp. 110–113°, die andere den Schmp. 56–60° erreicht hatte. Beide wurden der Analyse unterworfen und gaben stimmende Werte.

Auch bei Zimmertemperatur wird Anethol von Bleitetraacetat oxydiert; in einigen Stunden wird die äquivalente Menge des Oxydationsmittels verbraucht; ein Überschuß desselben ruft nicht mehr die charakteristische Gelbfärbung hervor und wird auch bei langem Stehen nicht aufgebraucht. Bei Siedetemperatur des Eisessigs wird 1 Mol. Tetraacetat in einigen Minuten verbraucht, ein zweites Mol. aber erst in mehr als 1 Stde. Das acetylierte Oxydationsprodukt wird also schließlich weiter oxydiert, aber sehr träge.

Safrol reagiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel träger als das isomere Anethol. Bei Siedetemperatur trat plötzlich stürmische Reaktion ein; die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

Stilben reagiert nach vorläufigen Versuchen ebenfalls viel träger als Anethol und scheint ebenfalls ein Gemenge der Isomeren zu geben.

206. M. A. Rakusin: Über das Verhalten der wichtigsten Proteine, Fermente und Toxine gegen Tonerdehydrat.

(Eingegangen am 4. April 1923.)

Aus der Mitteilung der HHrn. Willstätter und Kraut »Zur Kenntnis der Tonerdehydrate«¹⁾ erfahre ich, daß die genannten Forscher nachzuprüfen gedenken, ob die verschiedenen Tonerdesorten wirklich nur als elektropositive Adsorbentien im Sinne von Michaelis und Ehrenreich²⁾ wirken. Die Arbeit der letztgenannten Forscher, gegen deren Ansichten, streng genommen, nichts einzuwenden ist, erschien 1908. Indessen führte ich mit meinen Mitarbeitern hauptsächlich 1915–1918 eine Reihe von Arbeiten mit Tonerdehydrat und Protein-Derivaten aus, die gerade für das Studium der Enzyme von Wichtigkeit sind, und die sehr oft mit den Ergebnissen Willstätters im besten Einklange stehen. Da nur ein geringer Teil meiner Arbeiten deutsch gedruckt wurde, so gestatte ich mir, um die »Berichte« nicht zu belasten, in gedrängter Form die wichtigsten Versuchsergebnisse mitzuteilen, und sie so für die verschiedenen Zweige der Chemie dienstbar zu machen.

Das amphotere $\text{Al}(\text{OH})_3$ verhält sich gegen die wichtigsten Proteine nicht ausschließlich als Adsorbens. Nur die Casein-Molekel wird normal adsorbiert, so daß die Adsorption mit den Filtraten bis zur Erschöpfung der Lösung methodisch fortgesetzt werden kann. In den übrigen Fällen wirkt $\text{Al}(\text{OH})_3$ meist spaltend auf die Protein-Molekel: es wird schon beim Stehen (24 Stdn.) bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz bestimmte Protein-Fraktion abgespalten, so daß das Tonerdehydrat auf das Filtrat nicht mehr wirkt. Gewöhnlich genügen für die »Adsorptionen« 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$ vom Gewicht der Lösung; bei geringerer Menge ist die Spaltung nicht vollständig, während jeder Überschuß von Tonerdehydrat für die Reaktion verloren geht. Die bezüglichen Versuchsergebnisse gestalten sich, wie folgt:

¹⁾ C. 1923, I 637.

²⁾ C. 1908, II 83.