

### 340. Robert Müller: Zur Kenntnis der spezifischen Oxydationswirkung des Selendioxyds.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1933.)

Die erst seit kurzer Zeit von einigen Autoren<sup>1)</sup>, insbesondere H. L. Riley und Mitarbeitern, für präparative Zwecke angewandte oxydierende Wirkung des Selendioxyds auf organische Verbindungen ist vor allem dadurch interessant, daß eine einer Ketongruppe benachbarte  $\text{CH}_3$ -Gruppe in die Aldehydgruppe übergeführt werden kann. (Vergl. auch M. Henze und R. Müller). Es schien uns von Interesse, das Verhalten der sauren Methylengruppen, wie sie im Malon-<sup>2)</sup> und Acetessigester vorliegen, unter der Einwirkung des genannten Oxydans zu untersuchen. Wie sich herausstellte, führt die Oxydation primär bei beiden Estern zu den entsprechenden Keto-estern, d. h. zu Mesoxalester resp. Diketo-buttersäure-ester, die auf diese Weise einfach zu erhalten sind. Auch wurde beobachtet, daß man zu wesentlich besseren Ausbeuten gelangt, wenn die Oxydation in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Xylol, und bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt wird.

#### Oxydation von Malonsäure-äthylester.

32 g Malonester (1 Mol.) und 22.5 g Selendioxyd (1 Mol.) wurden mit 30 g Xylol unter Rückfluß 16 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt, wobei eine konstante  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu beobachten war. In der Flüssigkeit befand sich dann nur mehr schwarzes metallisches Selen, das sich nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther in einer Menge von 15 g (95 %, ber. auf angewandtes Selendioxyd) abgeschieden hatte. Das Filtrat, mit Äther verdünnt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, wurde nach Abdestillieren des Äthers der Vakuum-Destillation unterworfen. Nach Übergehen des Xylols wurde aufgefangen: Fraktion A zwischen  $64-94^\circ$  bei 9 mm, Fraktion B zwischen  $94-112^\circ$  bei 9 mm. Fraktion B (2 g) ist eine übelriechende, gelbe, noch selen-haltige Flüssigkeit. Fraktion A, nochmals destilliert, ergab: Destillat 1 von  $64-90^\circ$  bei 10 mm (7.7 g), Destillat 2 konstant bei  $94^\circ$  bei 10 mm (7.7 g). Destillat 2 ist ein grünlichgelbes Öl, das nach ganz kurzem Stehen an der Luft durch Wasser-Aufnahme zu weißen Krystallen des Mesoxalsäure-esters erstarrte. Umkrystallisiert aus Aceton: Schmp.  $57^\circ$ . Ausbeute 7.7 g (23 %, ber. auf Malonester).

Destillat 1, ein farbloses Öl, gab mit Ammoniak eine weiße Fällung, wobei sich die Lösung nach einiger Zeit intensiv rotviolett färbte. Diese Färbung deutet auf die Anwesenheit des sauren Monoäthylesters der Mesoxalsäure. Es wurde daher das Öl zur Entfernung des sauren Esters 5-mal mit dem gleichen Vol. Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung,

<sup>1)</sup> H. L. Riley, J. F. Morley u. N. H. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875 (vergl. auch M. Henze u. R. Müller, Ztschr. physiol. Chem. **214**, 281 [1933]); Riley u. Friend, *ibid.* **1932**, 2342; Engl. Pat. 354798 [1931] d. Imperial Chemical Industries Ltd.; Engl. Pat. 347743 [1931] d. I.-G. Farben A.-G.; E. Schwenk u. E. Borgwardt, B. **65**, 1601 [1932]; K. Alder u. G. Stein, A. **504**, 205 [1933].

<sup>2)</sup> Kurz vor Beendigung unserer Versuche kam uns eine analoge Untersuchung von S. Astin, A. Newman u. H. Riley, Journ. chem. Soc. London **1933**, 393 (C. **1933**, II 201), zur Kenntnis. Die Autoren sind zu Ergebnissen wie wir gelangt. Unsere Ausbeuten sind besser, wohl infolge Verdünnung mit Xylol.

mit Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und Na-Acetat  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, ergab eine geringe Fällung, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol das von Pechmann<sup>3)</sup> dargestellte Phenylhydrazon des sauren Mesoxalsäure-monoäthylesters lieferte. Intensiv gelbe Nadeln, Schmp. 115°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die durch Kaliumbichromat in tiefviolett umschlägt.

2.124 mg Sbst.: 0.231 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_4$ . Ber. N 11.87. Gef. N 12.03.

Die Verseifung des Phenyl-hydrazone durch Kochen mit Natronlauge führte zu dem von E. Fischer<sup>4)</sup> dargestellten Phenyl-hydrazon der Mesoxalsäure; gelbe Krystalle aus Alkohol, Schmp. 164°.

Das nach der Ausschüttelung mit Wasser zurückbleibende Öl wurde mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und destillierte konstant bei 186°; es erwies sich also als Oxalsäure-diäthylester. Erhalten 7.7 g. Er gab mit Ammoniak die oben erwähnte weiße Fällung von Oxamid, Schmp. unt. Zers. bei 275°.

Selendioxyd oxydiert also den Malonester leicht zu Oxo-malonester, der bei der Temperatur der Reaktion, wie schon Anschütz<sup>5)</sup> berichtete, zum geringen Teil unter CO-Abspaltung in Oxalester und Kohlenoxyd zerfällt. Nebenbei tritt, offenbar durch das gebildete Wasser, eine minimale Verseifung zum sauren Ester der Mesoxalsäure ein.

#### Oxydation von Acetessigsäure-äthylester.

140 g Acetessigester (1 Mol.) und 120 g Selendioxyd (1 Mol.) wurden mit 400 g Xylol unter Rückfluß 15 Stdn. auf 85–90° erhitzt. Im Gegensatz zum Verhalten des Malonesters führte hier die Reaktion zu offenbar stabileren selenhaltigen Zwischenprodukten, denn es hatten sich nach dieser Zeit nur 35 g metallisches Selen (41 %, ber. auf angewandtes Selendioxyd) abgeschieden. Der Rest blieb in Lösung und bildete bei der folgenden Destillation eine größere Menge schmierigen Rückstandes. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Selens wurde die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Nach dem Xylol ging die Hauptmenge bei 9 mm zwischen 55–72° als stark gelbes Öl über. Eine höher siedende geringe Fraktion (2–3 g) bestand aus einer übelriechenden dunkelgelben Selenverbindung. Bei nochmaliger Fraktionierung der Hauptmenge wurde nach einem geringen Vorlauf das bei einem Druck von 9 mm konstant bei 67.5–68°, dem Sdp. des  $\alpha, \beta$ -Diketo-buttersäure-äthylesters, übergehende goldgelbe Öl aufgefangen. Ausbeute 53 g (35 %, ber. auf Acetessigester). Mit Wasser vermischt, entfärbte sich das Öl und bildete nach längerem Stehen das bei 148° schmelzende Hydrat des Diketo-buttersäure-esters.

Diketo-buttersäure-ester-Disemicarbazon: Wurde das Öl mit der berechneten Menge Semicarbazid-Chlorhydrat in essigsaurer Lösung in der Kälte versetzt, so entstand nach kurzer Zeit eine pulverige, weiße Fällung. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, Schmp. 270°.

3.208 mg Sbst.: 0.944 ccm N (18°, 713 mm).

$C_8H_{14}O_4N_6$ . Ber. N 32.56. Gef. N 32.38.

<sup>3)</sup> H. v. Pechmann, B. **24**, 866 [1891].

<sup>4)</sup> E. Fischer, B. **17**, 578 [1884].

<sup>5)</sup> R. Anschütz u. H. Pauly, B. **27**, 1304 [1894].

Phenyl-hydrazin (1 Mol) lieferte in der Kälte nach langem Stehen im Eisschrank das aus Ligroin umkrystallisierte  $\beta$ -Phenyl-hydrazon<sup>6)</sup>, Schmp. 102°. Durch Einwirkung von 2 Molen Phenyl-hydrazin bei Gegenwart von Essigsäure in der Hitze schieden sich dunkelrote Krystalle des von Auwers<sup>6)</sup>, Knorr<sup>7)</sup> und Bouveault<sup>8)</sup> beschriebenen Phenyl-methylketo-pyrazolon-Phenyl-hydrazons ab. Aus Petroläther-Äther: rotgelbe Nadeln, Schmp. 155°.

2.480 mg Subst.: 0.454 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O$ . Ber. N 20.15. Gef. N 20.25.

Ein sekundäres Entstehen von Methyl-glyoxal aus dem Acetessigester, wie es in Analogie zur Oxydation der Methylgruppe beim Aceton zu Methyl-glyoxal möglich wäre, konnte auch mit dem empfindlichen 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin-Reagens nicht beobachtet werden.

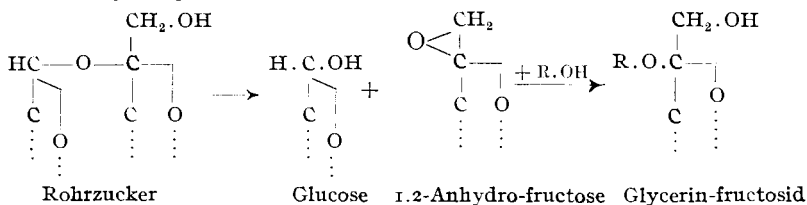
### 341. H. Vogel: Über die Glycerolyse des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 5. Oktober 1933.)

In einer Reihe schöner Arbeiten konnte E. Berner<sup>1)</sup> zeigen, daß Inulin durch Einwirkung von Glycerin in der Hitze abgebaut wird zu einem Glycerin-fructosid, dessen furoide Struktur der des Fructose-Restes im Inulin analog ist. Ich habe vor mehreren Jahren mit A. Pictet<sup>2)</sup> in einer Arbeit über die Depolymerisation des Inulins ebenfalls ein Glycerin-fructosid erhalten. Diese Beobachtung hat E. Berner zum Ausgangspunkt seiner Arbeit über den alkoholischen Abbau von Inulin gemacht.

Derselbe Autor hat jüngst auch den Rohrzucker einem methylalkoholischen Abbau unterzogen und  $\alpha$ -Methyl-fructofuranosid erhalten<sup>3)</sup>. Ich möchte nicht versäumen, die Ergebnisse einer bisher unveröffentlichten Arbeit über einen Glycerin-Abbau des Rohrzuckers bekanntzugeben, da sich die Resultate mit jenen der Bernerschen Arbeit über Inulin decken. Ich habe die Versuche seinerzeit gleichzeitig mit jenen über Inulin (mit A. Pictet) ausgeführt, um die in der erwähnten Arbeit<sup>2)</sup> erhaltene Fructose-Glycerin-Verbindung in reinem Zustande darzustellen. Obzwar es nicht gelang, krystallisierte und absolut einheitliche Körper zu erhalten, lassen die Resultate doch gewisse Schlüsse auf ein positives Ergebnis des Abbaues zu. Gleichzeitig möchte ich auf den Umstand verweisen, daß in der zitierten Arbeit mit A. Pictet wir erstmalig auf die Struktur des Fructose-Restes im Inulin als 1.2-Anhydro-fructose hingewiesen haben, was später von Haworth und seiner Schule präziser bewiesen wurde.

Ich habe für das Zustandekommen des Abbaues einen Reaktions-Mechanismus wie folgt angenommen:



<sup>6)</sup> K. Auwers, A. **378**, 239 [1910].

<sup>7)</sup> L. Knorr, A. **238**, 197 [1887].

<sup>8)</sup> L. Bouveault, A. Wahl, C. **1904**, II 588.

<sup>1)</sup> B. **63**, 1356 [1930], **64**, 842 [1931]; A. **500**, 52 [1932], **505**, 58 [1933].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 215 [1928].

<sup>3)</sup> B. **66**, 1076 [1933].