

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 563—729 — 5. Juni

## 92. Rudolf Criegee und Eberhard Büchner: Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung mit BleiIV-acetat in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. April 1940.)

Im Oktober des vorigen Jahres erschien eine Arbeit von Baer, Grosheintz und H. O. L. Fischer<sup>1)</sup> über Oxydationen mit BleiIV-acetat in wäßriger Lösung. Darin zeigten die Autoren, daß man die Glykolspaltung (z. B. von Diaceton-mannit, Pinakon und Chinasäure) so ausführen kann, daß man die Diole in Wasser löst und eine konzentrierte Eisessiglösung von Bleitetraacetat zufügt. Unter diesen Umständen erfolgt die Oxydation schneller als die sonst eintretende Hydrolyse des BleiIV-Salzes. Ja man kann sogar gepulvertes festes Bleitetraacetat in die wäßrigen Lösungen eintragen. Durch äußere Umstände wurden wir erst jetzt mit dieser Arbeit bekannt und sehen uns durch sie veranlaßt, über Versuche zu berichten, die im vorigen August, ebenfalls aus äußeren Gründen, abgebrochen werden mußten.

Bei zahlreichen Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von Glykolen in Eisessig<sup>2)</sup> war aufgefallen, daß nur dann scharf reproduzierbare Geschwindigkeitskonstanten gefunden wurden, wenn als Lösungsmittel Eisessigsorten von genau gleichem Schmelzpunkt, d. h. gleichem Wassergehalt benutzt wurden. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften des reinen Eisessigs hatten wir stets einen solchen vom Schmp. 15.6°, d. h. von 99.5%, angewandt. Wir untersuchten nun systematisch den Einfluß des Wassergehalts auf die Geschwindigkeit der Reaktion *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat und fanden einen unerwartet großen, und zwar beschleunigenden Einfluß des Wassers auf die Reaktion, wie es Tafel 1 zeigt:

Tafel 1.

Tafel 1. Reaktion: *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat.  
Lösungsmittel: Eisessig.

Vol.-% H <sub>2</sub> O im Eisessig	k <sub>20</sub>	Vol.-% H <sub>2</sub> O im Eisessig	k <sub>20</sub>
0	4.10	50	850
0.5	5.03	66	2100
10	17.1	75	4400
25	90		

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2607 [1939]; vergl. auch Grosheintz, l. c. 3379.

<sup>2)</sup> Z. B. Criegee, Kraft u. Rank, A. **507**, 159 [1933]; vergl. auch die folgende Abhandlung.

In 25-proz. Essigsäure z. B. verläuft die Reaktion über tausendmal schneller als in reinem Eisessig. Ganz ähnlich, wenn auch etwas geringer, ist der Einfluß von zugesetztem Methylalkohol. Nun hat der eine von uns schon früher<sup>2)</sup> gezeigt, daß die Glykolspaltung in indifferenten<sup>3)</sup> Lösungsmitteln viel schneller verläuft als in Eisessig. Der Unterschied gegenüber der jetzt gezeigten Beschleunigung liegt aber darin, daß indifferente Lösungsmittel erst bei sehr hohen Konzentrationen eine starke Beschleunigung zeigen. Tafel 2 und noch besser Abbild. 1 machen die Unterschiede deutlich:

Tafel 2. Reaktion: *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat. Lösungsmittel: Eisessig unter Zusatz verschiedener anderer Lösungsmittel.

Vol.-%	$k_{20}$				
	Wasser	Methanol	Aceton	Essigester	Benzol
0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
25	90	25.2	5.6	5.4	7.0
50	850	210	12	12.6	14
75	4400	1900	—	37	34
95	—	10000	—	—	670
99.3	—	—	—	—	3440

So wirken bei 50% Zusatz Wasser und Methanol 200- bzw. 50-fach beschleunigend, Aceton, Essigester und Benzol dagegen nur 3- bis 4-fach.

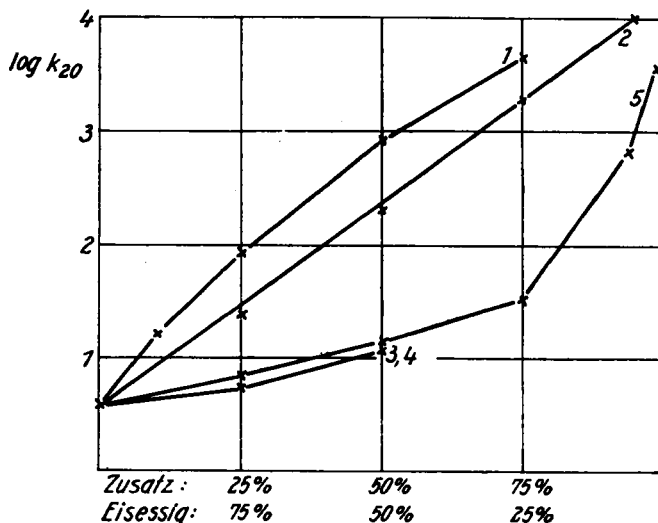


Abbildung 1. *cis*-Cyclohexandiol + Bleitetraacetat in Eisessig unter Zusatz von 1. Wasser, 2. Methanol, 3. Aceton, 4. Essigester, 5. Benzol.

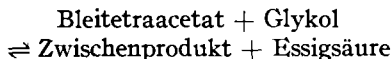
Wir haben weiter geprüft, ob das Ausmaß der Beschleunigung bei allen Glykolen gleich ist. Zu dem Zweck wurden eine Reihe von Diolen möglichst verschiedener Reaktionsfähigkeit in Eisessig-Methanol-Gemischen unter-

<sup>3)</sup> D. h. solchen ohne OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen.

sucht. Tatsächlich verlaufen, wie Abbild. 2 zeigt, die Kurven, die die Abhängigkeit des Logarithmus von  $k$  von der Zusammensetzung des Lösungsmittels zeigen, annähernd parallel. Die 3 Diole 6, 7 und 8 bilden dagegen Ausnahmen. Ihre Kurven sind zwar unter sich parallel, haben aber gegenüber den anderen Kurven einen wesentlich flacheren Verlauf, d. h. bei ihnen wirkt der Methanolzusatz viel weniger beschleunigend. Vermutlich ist bei ihnen der Oxydationsmechanismus anders, denn es handelt sich um Diole, bei denen infolge extrem ungünstiger Lage der OH-Gruppen ein Ringschluß mit dem Oxydationsmittel — der in anderen Fällen die Voraussetzung zur Spaltung bildet — entweder (wie beim *trans*-Dekalindiol) überhaupt unmöglich oder (wie bei den beiden *trans*-Acenaphthendiolen) aus Spannungsgründen sehr unwahrscheinlich ist. Über die Art dieses anderen Mechanismus, der sich auch noch in anderen Verschiedenheiten äußert, vermögen wir noch keine sicheren Aussagen zu machen (vergl. auch die folgende Abhandlung).

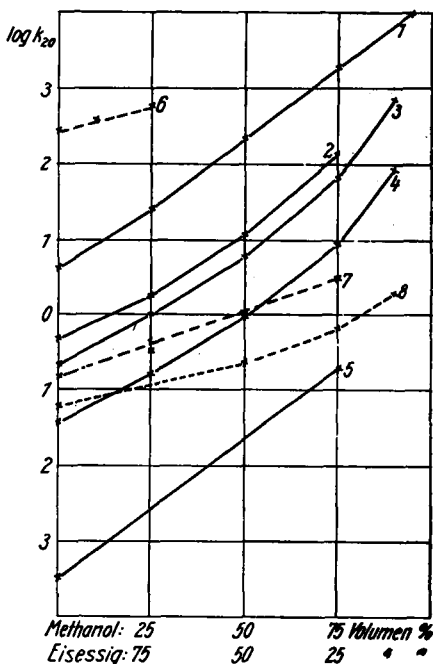
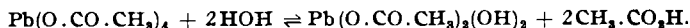
Was ist nun der Grund für die Beschleunigung der Glykolspaltung durch zugesetzte Lösungsmittel? Wie gesagt, man muß zwei Fälle unterscheiden:

Bei den indifferenten Lösungsmitteln handelt es sich lediglich um die Beseitigung einer durch die Essigsäure verursachten Reaktionshemmung. Der Glykolspaltung ist nämlich, wie früher<sup>2)</sup> gezeigt wurde, das Gleichgewicht



vorgelagert. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion muß nun umso größer sein, je mehr das Gleichgewicht rechts liegt, je mehr Essigsäure also durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt ist. Dieser Einfluß des zugesetzten Lösungsmittels kommt um so stärker zum Ausdruck, je weniger Essigsäure vorhanden ist; daher verläuft die Kurve 5 (Abbild. 1) erst in ihrem rechten Teil steil.

Im Gegensatz zu dieser (sozusagen auf negative Weise wirkenden) Beeinflussung nehmen Wasser und Alkohol auch positiv an der Reaktion teil, indem sie mit Bleitetraacetat etwa im Sinne folgender Gleichung unter Hydrolyse bzw. Alkoholyse reagieren:

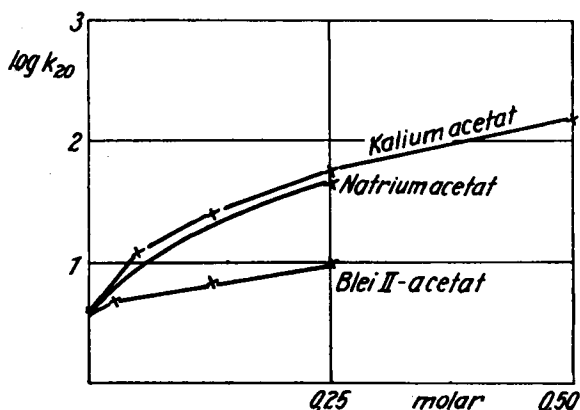


Abbild. 2. Verschiedene Diole + Bleitetraacetat in Essigsäure-Methanol.

1. *cis*-Cyclohexandiol
2. *trans*-Hydrindendiol
3. *trans*-Cyclohexandiol
4. Cyclopentanonpinakon
5. *d*-Campherpinakon
6. *trans*-Diphenyl-acenaphthendiol
7. Dekalindiol-(9.10)
8. *trans*-Dimethyl-acenaphthendiol

Das in bezug auf seine Konstitution hypothetische Hydrolysenprodukt<sup>4)</sup> muß jedenfalls mit Diolen schneller reagieren als Bleitetraacetat, denn sonst wäre die schon durch kleine Wasser-(Methanol-) Zusätze hervorgerufene Beschleunigung nicht zu verstehen; zweitens muß aber auch seine Reaktion mit Diolen viel schneller sein als diejenige mit Wasser, die schließlich in nichtumkehrbarer<sup>5)</sup> Weise zu  $(\text{PbO}_2)_n$  führt.

Man kann die Oxydation mit Bleitetraacetat in Wasser als eine Oxydation mit „Bleidioxyd in statu nascendi“ betrachten. Wenn diese Auffassung das Richtige trifft, sollte man auch mit einem auf andere Weise entstehenden Bleidioxyd Glykole spalten können. Das ist in der Tat möglich durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Mennige<sup>6)</sup>, die in der wäßrigen oder methylalkohol. Lösung eines Glykols suspendiert ist. Erst wenn das meiste Glykol oxydiert ist, beginnt die Abscheidung von Bleidioxyd, das seinerseits Glykole genau so wenig angreift wie Mennige ohne Zusatz von Salpetersäure. Wir sehen darin, daß  $\text{PbO}_2$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  im Gegensatz zu  $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  usw. unwirksam sind, eine neue Bestätigung dafür, daß die Glykolspaltung keine einfache Dehydrierung ist, sondern über Zwischenprodukte hinweg verläuft. Zur Bildung dieser Zwischenprodukte muß das Oxydationsmittel Gruppen haben, die wie  $-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $-\text{O} \cdot \text{CH}_3$  oder  $-\text{OH}$  mit den OH-Gruppen des Diols reagieren können. Vom präparativen Gesichtspunkt aus wird die Glykolspaltung mit Mennige-Salpetersäure vor allem für größere Ansätze manchmal Vorteile



Abbild. 3. *cis*-Cyclohexandiol + Bleitetraacetat in Eisessig.

bieten; im allgemeinen aber wird man auch weiterhin mit Bleitetraacetat arbeiten, weil die Lösung dabei homogen und die Ausbeute besser ist. Wasser oder Methanol als Lösungsmittel oder als Zusatz zu einem Lösungsmittel wird sich dabei häufig empfehlen.

Auch noch auf eine andere Weise läßt sich die Glykolspaltung in Eisessig stark beschleunigen, nämlich durch Zusatz von Acetaten. Diese wirken in Eisessig

als Basen, und ihr Einfluß wächst mit zunehmender Basenstärke. Aus Abbild. 3 geht hervor, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in einer halbmolaren Kaliumacetat-Eisessig-Lösung fast 2 Zehnerpotenzen höher liegt als in reinem Eisessig, daß Natriumacetat nur wenig schwächer wirkt als Kaliumacetat und daß schließlich BleiII-acetat nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß besitzt. Das letztere war zu erwarten, denn wenn dieses

<sup>4)</sup> Es sei an das früher isolierte  $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$  erinnert.

<sup>5)</sup>  $\text{PbO}_2$  reagiert bekanntlich nicht mit Essigsäure unter Bildung von Bleitetraacetat.

<sup>6)</sup> Dabei wird wohl zunächst  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ , Orthobleisäure, in Freiheit gesetzt.

Salz stark beschleunigend wirken würde, so müßte ja die gewöhnliche Glykolspaltung in Eisessig ein autokatalytischer Prozeß sein, weil ja in ihrem Verlauf BleiII-acetat gebildet wird. Setzt man dem Reaktionsgemisch gleichzeitig Wasser und Kaliumacetat zu, so verstärken sich die Wirkungen beider Zusätze. So betragen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat bei 20° in einem an Kaliumacetat 0.5-molaren Eisessig 151, in reiner 50-proz. Essigsäure 850 und in 50-proz. Essigsäure, die an Kaliumacetat 0.5-*n* ist, 2700. Worauf die Wirkung des Acetats beruht, kann noch nicht mit Sicherheit angegeben werden, zumal die dem Bleitetraacetat sonst sehr ähnlichen Jodosoacetate<sup>7)</sup> bei ihrer Reaktion mit Glykolen durch zugesetztes Kaliumacetat kaum beeinflußt werden.

Die  $\alpha$ -Oxysäuren, die gleich den Glykolen von Bleitetraacetat und von Jodosoacetaten nicht oder wenigstens nur sehr langsam aber von Perjodsäure<sup>8)</sup> oxydativ abgebaut werden, zeigen gegen Wasser und Acetate ein ähnliches Verhalten.

Allerdings muß bei ihnen der Oxydationsmechanismus etwas anders sein. Das äußert sich einmal darin, daß die Oxydation keine Reaktion 2. Ordnung ist, sondern daß die für bimolekulare Reaktion errechneten „Konstanten“ steigen, die für eine monomolekulare Reaktion berechneten dagegen im Verlauf der Reaktion abnehmen. Außerdem tritt beim Zusammengeben der Oxysäure und des Bleitetraacetats eine Gelbfärbung auf, die um so intensiver ist, je schneller die Reaktion verläuft, und die im Maße der fortschreitenden Reaktion nachläßt, um am Schluß ganz zu verschwinden.

Über die Geschwindigkeiten gibt die Tafel 3 Auskunft.

Tafel 3.  $m/_{20}$ - $\alpha$ -Oxysäure +  $m/_{20}$ -BleiIV-acetat.

$\alpha$ -Oxysäure	Halbwertszeiten in Min. bei 20°		
	Eisessig	Eisessig + 1 <i>m</i> K-acetat	50-proz. Essigsäure + 1 <i>m</i> K-acetat
Glykolsäure .....	6000	175	95
Äpfelsäure .....	220	4	1.06
Mandelsäure .....	55	0.18	0.12
Benzilsäure .....	14	0.095	—

Die Betrachtung der Halbwertszeiten zeigt einmal, daß auch bei den Oxysäuren aromatische Reste beschleunigend wirken, weiter, daß die Geschwindigkeiten in allen Fällen durch Zusatz von Acetaten sehr stark erhöht werden und schließlich, daß auch diese Oxydationen in wasserhaltigen Medien ausführbar sind. Als Oxydationsprodukte treten bei Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure und Benzilsäure erwartungsgemäß Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Benzophenon auf<sup>9)</sup>. Bei Äpfelsäure und Citronensäure werden die Primärprodukte Malonaldehydsäure und Acetondicarbonsäure schneller weiteroxydiert als sie entstehen, weil sie beide reaktionsfähige Methylen-  
gruppen enthalten.

Wir beabsichtigen eine Untersuchung darüber, wie die anderen für Bleitetraacetat charakteristischen Reaktionen, nämlich Substitutionen, Ad-

<sup>7)</sup> Criegee u. Beucker, A. **591**, 218 [1939].

<sup>8)</sup> Criegee, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **69**, 25 [1934]; C. **1934** II, 2515.

<sup>9)</sup> Vergl. auch Oêda, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 8 [1934]; C. **1934** II, 220.

ditionen und Dehydrierungen durch Änderung des Lösungsmittels beeinflusst werden. Man wird hier, im Gegensatz zur Glykolspaltung, zum Teil mit anderenartigen Reaktionsprodukten zu rechnen haben.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Bleitetraacetat und Wasser.

Versetzt man eine  $n_{10}$ -Bleitetraacetat-Eisessig-Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln ab; die Analyse ergab, daß es sich um reines BleiIV-acetat handelte. Läßt man die Mutterlauge bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Std. Braunfärbung und Abscheidung von  $PbO_2$ . Wiederholt man den Versuch mit dem doppelten Volumen Wasser, dann beginnt die Braunfärbung schon nach 10 Minuten.

#### 2. Geschwindigkeitsmessungen in wäßrigem Eisessig.

Wegen der hohen Geschwindigkeiten wurde fast stets in Dreischlenkelrohren<sup>10)</sup> gemessen. Für die Versuche mit 25 und 50% Wasser wurde das Diol in 50-proz. Essigsäure bzw. in Wasser, das BleiIV-acetat in reinem Eisessig gelöst. Je 1 ccm beider Lösungen kamen in die beiden unteren, 5 ccm der KJ-Natriumacetat-Lösung in den oberen Schenkel. Nach 5 Min. Temperaturausgleich im Thermostaten wurde die Reaktion durch Kippen in Gang gesetzt und nach den angegebenen Zeiten durch Kippen in umgekehrter Richtung abgestoppt. Bei den Reaktionen mit 75% Wasser wurde das Diol in Wasser gelöst und die Bleitetraacetat-Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt. Wegen der Gefahr der Ausscheidung von Bleitetraacetat muß sofort danach die Lösung in die Reaktionsgefäße einpipettiert und der Versuch sobald als möglich begonnen werden. Wir bringen aus einem reichhaltigen Versuchsmaterial einige Beispiele:

Reaktion: *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat.

$t = 20.0^\circ$ ; Dreischlenkelrohre.

a) 50% Eisessig, 50% Wasser;  $a = b = 0.0250$

Min.	ccm $n_{10}$ -Thiosulfat	a—x	x	k
0	1.000	0.0250	—	—
0.09	0.343	0.0086	0.0164	840
0.16	0.230	0.0058	0.0192	830
0.25	0.152	0.0038	0.0212	890

$k_{20} : 850$

b) 25% Eisessig, 75% Wasser;  $a = b = 0.0125$ .

Min.	ccm $n_{10}$ -Thiosulfat	a—x	x	k
0	0.500	0.0125	—	—
0.038	0.158	0.00395	0.00855	4520
0.050	0.137	0.00342	0.00908	4240
0.068	0.107	0.00267	0.00983	4300
0.093	0.079	0.00197	0.01053	4570

$k_{20} : 4400$

<sup>10)</sup> Criegee, A. 495, 211 [1932].

## 3. Geschwindigkeitsmessungen in Eisessig-Methanol-Gemischen.

Im allgemeinen kann in derselben Weise wie mit Eisessig-Wasser-Gemischen verfahren werden. Bei den verhältnismäßig langsamen Reaktionen (Campherpinakon) muß berücksichtigt werden, daß Bleitetraacetat das Methanol — wenn auch langsam — angreift. Es müssen in solchen Fällen kleine Korrekturen, die aus Blindversuchen ermittelt werden, angebracht werden. Wir bringen je ein Beispiel für eine schnelle und eine langsame Reaktion.

1) *cis*-Cyclohexandiol + Bleitetraacetat.50 % Eisessig, 50 % Methanol;  $t = 20.0^\circ$ . $a = b = 0.0250$ ; Dreischenkelrohre.

Min.	ccm $n_{10}^-$ Thiosulfat	$a-x$	$x$	$k$
0	1.000	0.0250	—	—
0.17	0.520	0.0130	0.0120	220
0.315	0.372	0.0093	0.0157	210
0.50	0.286	0.00715	0.01785	200
1.00	0.168	0.0042	0.0208	200
				$k_{20}$ : 210

2) *trans*-Dimethyl-acenaphthendiol + Bleitetraacetat.50 % Eisessig, 50 % Methanol;  $t = 20.0^\circ$ . $a = b = 0.0250$ .

Min.	ccm $n_{10}^-$ Thiosulfat	$a-x$	$x$	$k$
0	0.500	0.0250	—	—
11.4	0.469	0.02345	0.00155	0.232
27.8	0.432	0.0216	0.0034	0.226
112.3	0.309	0.01545	0.00955	0.221
164.4	0.250	0.0125	0.0125	0.243
224.7	0.213	0.01065	0.01435	0.240
				$k_{20}$ : 0.232

## 4. Geschwindigkeitsmessungen in Eisessig-Benzol-Gemischen.

Zu diesen Messungen ist nichts besonderes zu bemerken.

Beispiel:

Reaktion *cis*-Cyclohexandiol-Bleitetraacetat.25 % Eisessig, 75 % Benzol;  $t = 20.0^\circ$ . $a = b = 0.0125$ ; Dreischenkelrohre.

Min.	ccm $n_{10}^-$ Thiosulfat	$a-x$	$x$	$k$
0	0.500	0.0125	—	—
1.6	0.298	0.00745	0.00505	33.9
3.0	0.218	0.00545	0.00705	34.5
4.0	0.180	0.00450	0.00800	35.6
6.5	0.141	0.00352	0.00898	31.2
				$k_{20}$ : 33.8

Messungen bei Gegenwart von nur bis zu 5% Eisessig sind von dem einen von uns früher<sup>8)</sup> veröffentlicht worden.

## 5. Messungen bei Gegenwart von Kaliumacetat.

Reines, frisch getrocknetes Kaliumacetat wurde in Eisessig zu einer halbmolaren Lösung gelöst. In diese Lösung wurde eine gewogene Menge des Diols gegeben. Bleitetraacetat wurde in reiner Eisessiglösung angewandt. Der Titer nimmt bei Gegenwart von Kaliumacetat in einigen Stunden merklich ab; für die schnellen Reaktionen spielt dies aber keine Rolle.

Beispiel:

*cis*-Cyclohexandiol + Bleitetraacetat. $a = b = 0.0250$ ;  $t = 20.0^\circ$ .

Konzentration an K-acetat 0.25; Dreischenkelrohre,  
Lösungsmittel: 99.5 % Eisessig.

Min.	ccm $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfat	$a-x$	$x$	$k$
0	1.000	0.0250	—	—
0.245	0.738	0.01845	0.00655	58
0.495	0.588	0.0147	0.0103	57
0.75	0.488	0.0122	0.0128	56
1.00	0.426	0.01065	0.01435	54
1.50	0.326	0.00815	0.01685	55
2.00	0.270	0.00675	0.01825	54

 $k_{20}$ : 566. Reaktion  $\alpha$ -Oxysäuren + Bleitetraacetat.

Beispiel:

Mandelsäure + Bleitetraacetat.

 $a = b = 0.0250$ ;  $t = 20^\circ$ 

Lösungsmittel: 99.5 % Eisessig.

Min.	ccm $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfat	$a-x$	$x$	„ $k'$ “ (monomol.)	„ $k''$ “ (bimol.)
0	1.000	0.0250	—	—	—
10	0.890	0.02175	0.00325	0.0139	0.60
20	0.770	0.0188	0.0062	0.0142	0.66
40	0.596	0.0146	0.0104	0.0134	0.71
80	0.390	0.0095	0.0155	0.0121	0.82
120	0.284	0.00695	0.01805	0.0107	0.87

dasselbe, aber Konzentration an K-acetat 0.500; Dreischenkelrohre.

Min.	ccm $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfat	$a-x$	$x$	„ $k'$ “ (monomol.)	„ $k''$ “ (bimol.)
0	1.000	0.0250	—	—	—
0.15	0.548	0.0137	0.0113	4.0	220
0.25	0.408	0.0102	0.0148	3.6	230
0.50	0.220	0.0055	0.0195	3.0	280
1.00	0.125	0.0031	0.0219	2.2	360

Beim Zusammenkippen der Reaktionslösungen tritt sofort eine deutliche Gelbfärbung auf, die im Maße des Fortschreitens der Reaktion verschwindet.



### 7. Oxydation von Glykolen mit Mennige.

a) In einer Pulverflasche wurden 1.07 g Hydrobenzoin in 25 ccm Methanol gelöst, 3.97 g 86.4-proz. Mennige zugegeben, dann unter dauerndem Schütteln 15 ccm 2-n.  $\text{HNO}_3$  in drei Portionen zugefügt. Die Reaktion vollzieht sich unter Erwärmung. Auf der Maschine wurde noch 10 Min. weitergeschüttelt. Dann wurde abgesaugt und das Filtrat mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung versetzt. Ausbeute an reinem Benzaldehyd-phenylhydrazon 1.44 g = 74% d. Theorie. 0.8 g unverbrauchte Mennige wurden zurückgewonnen. Unter Berücksichtigung dieser Menge betrug die Ausbeute an Benzaldehyd sogar 93%.

b) 11.3 g 91-proz. Pinakonhydrat wurden mit 39.7 g einer 86.4-proz. Mennige in 100 ccm Wasser turbinert. Dazu wurden im Verlauf von 20 Min. 150 ccm 2-n.  $\text{HNO}_3$  zugetropft. Die Mischung erwärmte sich von 18 auf 25°. Gegen Schluß bildete sich ein hellbrauner Schlamm von  $\text{PbO}_2$ . Nach dem Abfiltrieren wurde das Aceton im Filtrat mit einer salpetersauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin bestimmt. Ausb. 48%. Beim gleichen Versuch in Methanol-Lösung betrug die Ausb. 53%. Glykol gab unter diesen Bedingungen 62.5% Formaldehyd.

### 93. Rudolf Criegee, Eberhard Büchner und Werner Walther\*): Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung mit BleiIV-acetat in Abhängigkeit von der Konstitution des Glykols.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. April 1940.)

Vor 7 Jahren hat der eine von uns ausführlich über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Oxydationsgeschwindigkeit bei der Glykolspaltung berichtet<sup>1)</sup>. Wir haben in der letzten Zeit eine Reihe weiterer Glykole untersucht und die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung mit Bleitetraacetat in 99.5-proz. Eisessig, größtenteils bei mehreren Temperaturen, gemessen.

Die Tafel auf S. 572 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse bei 17 verschiedenen Glykolen.

Zu den Zahlen ist folgendes zu bemerken:

1. Der Einfluß der Konfiguration bei stereoisomeren Diolen auf die Geschwindigkeit ist der gleiche wie bei den seinerzeit gebrachten Beispielen. Die *cis*-Verbindungen werden schneller gespalten als die isomeren *trans*-Verbindungen (Isomerenpaare 1—10, 9—13 und 12—15); bei dem 5-Ring-Paar 1—10 reagiert die *cis*-Verbindung über 3000-mal, bei den 6-Ring-Paaren 9—13 und 12—15 100- bzw. 200-mal schneller. Den nur in einer Form untersuchten und z. Tl. bisher nur in einer Form bekannten Glykolen 2, 5 und 6 muß auf Grund ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit die *cis*-Konfiguration zuerteilt werden. Das Paar der isomeren Hydrobenzoine (3—7) schließt sich in seinem Verhalten den früher untersuchten Weinsäureestern an: Die „cisoiden“ Racem-

\*) Dissertat. Karlsruhe 1939 (D 90).

<sup>1)</sup> Criegee, Kraft u. Rank, A. **507**, 159 [1933].