

### 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 dauern dem 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 turbiniert. 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 „cisoide“ Racem-

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

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

	Diol	Sterische Lage der OH- Gruppe	Ring- größe	$k_{20}$	$k_{50}$	$\frac{k_{50}}{k_{20}}$	q	log x
1.	Cyclopentandiol (I)	cis	5	>40 000				
2.	Dimethylcamphan- diol (II) <sup>2)</sup> . . . . .	cis	5	30 000				
	Schmp. 132—133°							
3.	Isohydrobenzoin (III) . . . . .	racem.	—	2 840	5 940	2.10	13 100	13.1
4.	Cycloheptanon- pinakon (IV) <sup>3)</sup> ..	—	—	2 390	5 740	2.40	15 500	14.9
5.	Tetrabenzonaphtha- linglykol (V) <sup>4)</sup> ..	cis	6	208	544	2.61	17 000	15.0
6.	Dimethyl-dihydro- phenanthrendiol (VI) Schmp. 165°	cis	6	192	507	2.64	17 100	15.1
7.	Hydrobenzoin (III)	ms	—	192	461	2.40	15 400	13.9
8.	Fluorenopinakon (VII) . . . . .	—	—	185	431	2.32	14 900	13.4
9.	Dekalindiol-(9.10) (VIII) <sup>5)</sup> . . . . .	cis	6	15.0	47.9	3.19	20 400	16.5
10.	Cyclopentandiol (I)	trans	5	12.8	39.4	3.08	19 800	16.3
11.	Cyclohexanopina- kon (IX) <sup>3)</sup> . . . . .	—	—	11.8	36.7	3.21	20 000	16.0
12.	trans-Dekalindiol- (2.3) (X) <sup>6)</sup> Schmp. 140° . . . . .	cis	6	4.6				
13.	Dekalindiol-(9.10) (VIII) <sup>7)</sup> . . . . .	trans	6	0.148				
14.	Cyclopentanopina- kon (XI) . . . . .	—	—	0.0387	0.150	3.88	23 800	16.4
15.	trans-Dekalindiol- (2.3) (X) <sup>6)</sup> Schmp. 163° . . . . .	trans	6	0.021				
16.	d-Campherpinakon (XII) <sup>8)</sup> Schmp. 156°	—	—	$k_{50}$ 0.0095	$k_{50}$ 0.0250	2.38	20 700	12.0
17.	Camphenilopinaka- kon (XIII) <sup>9)</sup> Schmp. 174° . . . . .	—	—	$k_{50}$ sehr klein				

form reagiert 15-mal schneller als die „transoide“ Mesoform. Einen ähnlichen, wenn auch wesentlich kleineren, Unterschied fand kürzlich Backer<sup>10)</sup> bei den isomeren Pinakolinpinakonen.

<sup>2)</sup> Forster, Journ. chem. Soc. London **87**, 241 [1905].

<sup>3)</sup> Dargestellt nach der Methode von Gruber u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2555 [1935].

<sup>4)</sup> Suszko u. Schillatz, Roczniki Chem. **14**, 1216 [1934]; C. **1935** I, 2361.

<sup>5)</sup> Criegee, A. **522**, 75 [1936].

<sup>6)</sup> Leroux, Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1614 [1909].

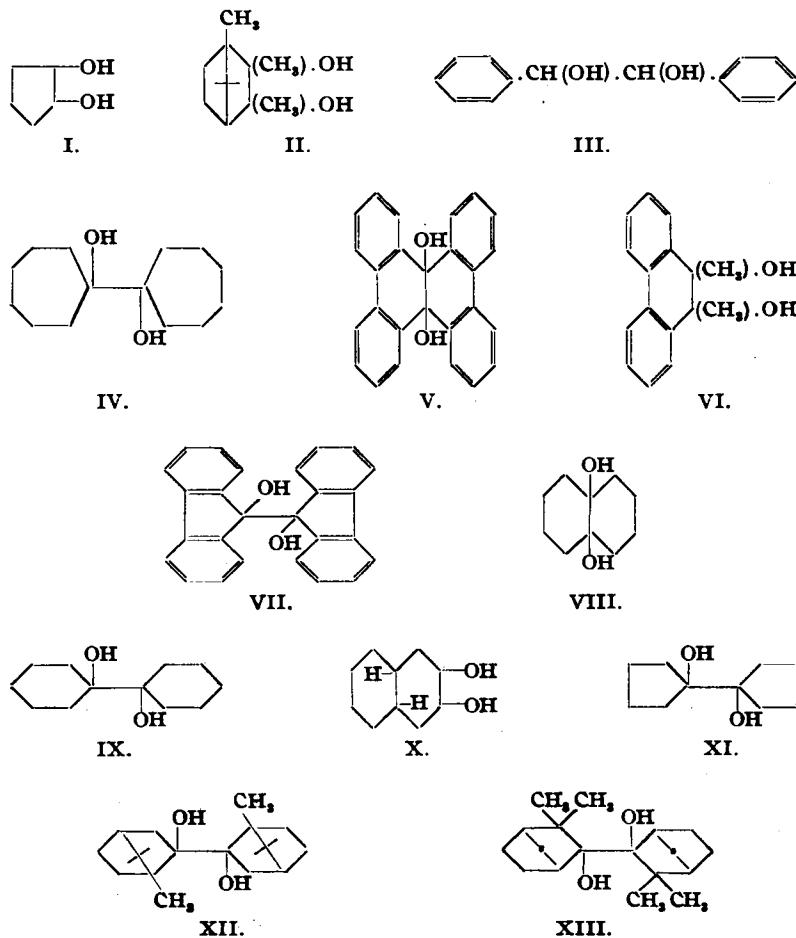
<sup>7)</sup> W. Hückel, A. **474**, 121 [1929].

<sup>8)</sup> Beckmann, A. **292**, 1 [1896].

<sup>9)</sup> Jagelki, B. **32**, 1503 [1899].

<sup>10)</sup> Rec. Trav. chim. Pay-Bas **57**, 967 [1938].

2. Wesentlich interessanter sind die nicht vorhergesehenen Unterschiede in der Geschwindigkeit bei den scheinbar so ähnlichen Pinakonen des Cyclo-pentanons, -hexanons und -heptanons (14, 11, 4), die alle mangels asymmetrischer C-Atome nur in einer Form existieren. Die Konstanten verhalten sich wie 1:314:62000. Da kaum damit zu rechnen ist, daß die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen in den drei Pinakonen sehr verschieden ist, muß der Unterschied hauptsächlich auf einer verschiedenen bevorzugten Rotations-Konstellation der Körper beruhen. Daß das 5-Ring-Pinakon eine *trans*-Konstellation bevorzugen muß, ist am Modell zu verstehen, denn bei einer *cis*-Lage kommen sich die beiden starren 5-Ringe recht nahe. Demgegenüber haben die beweglichen 6- und 7-Ringe der beiden anderen Pinakone auch in der *cis*-Lage Ausweichmöglichkeiten. Warum aber beim Cycloheptanonpinakon diese *cis*-Lage offenbar so bevorzugt ist, daß die Geschwindigkeit sich derjenigen von 5-Ring-Glykolen mit starren *cis*-Valenzen annähert, ist vorläufig nicht zu erklären. Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung zeigt hier jedenfalls Unterschiede im Feinbau, die bei anderen Reaktionen selten in dem Ausmaß zutage treten.



3. Eine weitere Überraschung erlebten wir mit dem *trans*-Dekalindiol-(9.10)<sup>11</sup>) (13). Es sollte eigentlich überhaupt nicht oxydiert werden, weil bei ihm ein Ringschluß mit dem Oxydationsmittel aus räumlichen Gründen völlig unmöglich ist. Trotzdem wird es glatt und gar nicht einmal besonders langsam zum Cyclodecandidon oxydiert. Daß hier ein andersartiger Reaktionsmechanismus vorliegen muß, wurde schon in der vorangehenden Arbeit erwähnt. Das kommt in mehreren Unterschieden zum Ausdruck. So beschleunigt Zusatz von Methanol zum Lösungsmittel die Spaltung viel weniger als bei andern Diolen; Zusatz von Kaliumacetat ruft nur eine ganz unwesentliche Beschleunigung hervor und in Benzol als Lösungsmittel reagiert das Diol sogar langsamer als in Eisessig.

Eine Erklärungsmöglichkeit ist die, daß das *trans*-Diol unter dem Einfluß von Bleitetraacetat eine Umlagerung in die *cis*-Form erleidet; wenn die Oxydationsgeschwindigkeit des *cis*-Diols größer ist als die Umlagerungsgeschwindigkeit, so muß man nur letztere. Daß diese Umlagerung entsprechend dem experimentellen Befund bimolekular verliefere, wäre durchaus erklärlich, da ja der Katalysator der Umlagerung, das Bleitetraacetat, durch die Folgereaktion (Spaltung der *cis*-Form) verbraucht würde. Ob diese Deutung das Richtige trifft, kann erst eine weitere Untersuchung ergeben.

4. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Konstanten haben wir wie früher die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten berechnet. Vorher überzeugten wir uns an einem weiteren Beispiel nochmals von der Anwendbarkeit der Arrheniusschen Gleichung. Wir maßen die

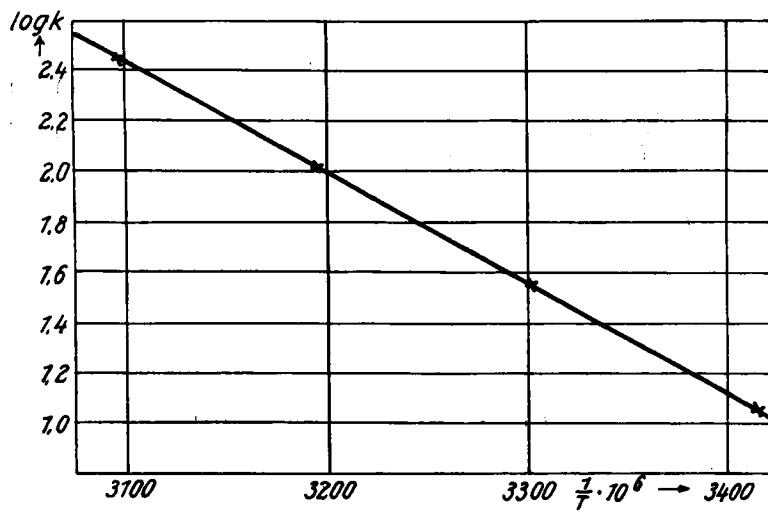


Abbildung. Cyclohexanonepinakon und Bleitetraacetat in Eisessig.

Geschwindigkeit beim Cyclohexanonepinakon bei 4 Temperaturen. Wie früher schon beim Äthylenglykol liegen auch hier die  $\log k$ -Werte, gegen  $1/T$  aufgetragen, tatsächlich auf einer Geraden.

<sup>11</sup>) Eine Probe dieser Substanz wurde uns schon vor längerer Zeit von Hrn. W. Hückel in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Es war uns vor allem darum zu tun, Fälle zu finden, in denen wahre sterische Hinderung vorlag, in denen also die Aktionskonstante wesentlich unter dem Durchschnittswert von  $10^{15}$ — $10^{16}$  liegen sollte. Solche niedrigen  $\alpha$ -Werte fanden sich vor allem bei den Glykolen 3, 7, 8 und 16. Während in den drei ersten Fällen aromatische Reste in Nachbarschaft der OH-Gruppen stehen, die — wie früher gezeigt — auch die Aktivierungsenergie herabsetzen, ist das Campherpinakon das erste Beispiel, bei dem bei normaler<sup>12)</sup> Aktivierungsenergie nur die Aktionskonstante stark — um 3 bis 4 Zehnerpotenzen, also weit außerhalb jeder Fehlergrenze — abgesunken ist. Hier kommt also zweifellos eine modellmäßig sichtbare Abschirmung der OH-Gruppen in einer besonders kleinen Aktionskonstante zum Ausdruck. Noch stärker sollte die Abschirmung beim Camphenilonpinakon (17) sein. Hier ist aber offenbar die sterische Hinderung so groß, daß die Geschwindigkeit der Oxydation in Eisessig unterhalb der exakten Meßbarkeit liegt<sup>13)</sup>. Allerdings ist es bei diesem Pinakon auch möglich, daß die freie Drehbarkeit der beiden Ringe (wie bei den *o*-substituierten Diphenylderivaten) eingeschränkt ist und daß daher die OH-Gruppen nicht leicht die zum Ringschluß erforderliche *cis*-Lage erreichen können.

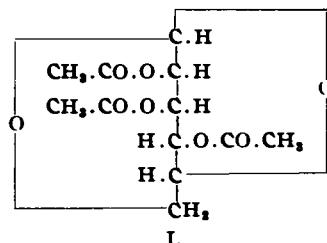
Da die Meßmethodik bereits öfter<sup>14)</sup> beschrieben wurde und die meisten Meßdaten in der genannten Dissertation des einen von uns stehen, sei hier von einer Veröffentlichung des Versuchsmaterials abgesehen.

#### 94. Géza Zemplén, Árpád Gerecs und Theodora Valatin. Über Lävomannosan.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 12. April 1940.)

Nach den Untersuchungen von Micheel<sup>1)</sup> läßt sich die  $\alpha$ -Acetobrom-*d*-mannose unter Benutzung der Karrerschen Methode<sup>2)</sup> mit Hilfe von Trimethylamin nicht in Lävomannosan überführen. Wir versuchten deshalb durch Anwendung der Pictetschen Vakuumdestillation<sup>3)</sup> auf Steinnuß unser Ziel zu erreichen. Diese Vakuumdestillation verlief regelmäßig, aber aus dem Destillat konnten wir nur geringe Mengen des übrigens schön krystallisierten 2.3.4-Triacetyl-lävo-*d*-mannosans (I) gewinnen.



<sup>12)</sup> Verglichen z. B. mit Pinakon (21200) u. Cyclohexanonpinakon (20000).

<sup>13)</sup> Erst bei  $110^\circ$  wird in 3 Tagen 1 Mol. Oxydationsmittel verbraucht. Als Oxydationsprodukt entsteht Camphenilon.

<sup>14)</sup> Criegee, A. 495, 211 [1932]; Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 69, 25 [1934]; vergl. auch die vorangehende Abhandlung.

<sup>1)</sup> F. Micheel u. H. Micheel, B. 63, 386, 2862 [1930].

<sup>2)</sup> P. Karrer u. Smirnoff, Helv. chim. Acta 4, 819 [1921].

<sup>3)</sup> A. Pictet u. J. Sarasin, Helv. chim. Acta 1, 87 [1918].