

Feodor Lynen ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

## Jodosverbindungen als Oxydationsmittel;

von *Rudolf Criegee* und *Hans Beucker*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus den chemischen Instituten der Universität Marburg  
und der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 26. August 1939.)

Bei Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Oxydationsverlauf<sup>1)</sup> hat der eine von uns meist mit *einem* Oxydationsmittel, nämlich mit dem von Dimroth<sup>2)</sup> in die organische Praxis eingeführten *Blei-*

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Criegee, A. 481, 263 (1930); Criegee, Kraft u. Rank, A. 507, 159 (1933).

<sup>2)</sup> B. 53, 484, 487 (1920); 54, 3058 (1921); 55, 1231 (1922); 56, 1375 (1923).

*tetracetat*, gearbeitet, um festzustellen, wie die Art der Reaktionsprodukte oder die Oxydationsgeschwindigkeit vom Bau des *Substrats* abhängt. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es dagegen, bei gleichbleibendem Substrat das *Oxydationsmittel* systematisch zu verändern und den dadurch geänderten Reaktionsverlauf zu untersuchen. Man könnte daran denken, zu diesem Zweck Oxydationen mit Mangani-, Kobalti- oder Thalli-acetat auszuführen. Aber schon das dem Bleitetraacetat am meisten verwandte *Manganiacetat*,  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ , verursacht unerwünschte Komplikationen. Es steht nämlich in Eisessiglösung im Gleichgewicht mit den Acetaten des 2- und 4-wertigen Mangans. Die oxydierende Wirkung auf organische Verbindungen beruht aber hauptsächlich auf dem Vorhandensein des letzteren, und dessen Konzentration nimmt im Laufe der Reaktion infolge Gleichgewichtsverschiebung durch das entstehende Mangan-(II)-salz so stark ab, das die Reaktionen nach kurzer Zeit fast zum Stillstand kommen.

Wir wandten uns daher den *organischen* Oxydationsmitteln zu, bei denen ja eine viel größere Variationsmöglichkeit besteht. In den *Salzen* der *Jodosverbindungen* fanden wir nun in der Tat Stoffe, die dem Bleitetraacetat in vieler Hinsicht ähneln und daher für unsern Zweck brauchbar waren. Auf die Ähnlichkeit zwischen Salzen des 4-wertigen Bleis und der Jodosverbindungen wiesen übrigens schon vor einiger Zeit Dimroth und Bockemüller<sup>1)</sup> hin, die deren Fluoride zu milden Fluorierungen benutzten. Abgesehen von älteren Arbeiten von Willgerodt, dem Entdecker der Jodoso- und Jodoverbindungen, und anderen<sup>2)</sup> über deren oxydierende Eigenschaften liegt noch ein Vortragsreferat von S. Skraup<sup>3)</sup> über Oxydationen mit Jodoso-benzoaten vor. Schließlich erschien ganz kürzlich eine Arbeit von R. Neu<sup>4)</sup> über Oxydationen mit Jodidchloriden.

<sup>1)</sup> B. 64, 516, 522 (1931); vgl. auch Garvey, Halley u. Allen, Am. 59, 1827 (1937).

<sup>2)</sup> Willgerodt, J. pr. 33, 156 (1886); 59, 198 (1899); R. Otto, B. 26, 305 (1893); Tscherniac, B. 36, 218 (1903).

<sup>3)</sup> Z. Ang. 49, 25 (1936).

<sup>4)</sup> B. 72, 1505 (1939).

Wir selbst haben uns hauptsächlich mit den dem Bleitetracetat am ähnlichsten gebauten Jodoso-acetaten beschäftigt und fanden, daß diese alle vier für jenes Oxydationsmittel charakteristischen Reaktionen geben. Das sind 1. eigentliche Dehydrierungen, 2. oxydative Spaltung von Glycolen und verwandten Verbindungen, 3. Anlagerung von zwei acetylierten OH-Gruppen an Doppelbindungen und 4. Substitution von beweglichen H-Atomen durch eine acetylierte OH-Gruppe. Im folgenden soll nur von den Reaktionen 2 und 3 die Rede sein.

Die oxydierende Wirkung der Jodosoverbindungen wird unter anderem mit ihrem *Oxydationspotential* zusammenhängen. Es wäre also sehr erwünscht, diese Potentiale und ihre Abhängigkeit von der Konstitution zu kennen. Die Messungen, etwa durch Gleichgewichtseinteilung mit andern Redoxsystemen oder auch durch Potentialmessungen, scheitern aber an der großen Reaktionsträgheit. Qualitativ kann man sich von dem starken Oxydationsvermögen der Jodosoacetate überzeugen; denn man kann mit ihrer Hilfe sowohl Mangano- und Cobaltoacetat zu Mangani-Cobaltisalzen wie auch Chinizarin zu dem stark oxydierenden Chinizarinchinon oxydieren. Die Oxydation von Blei (II)- zu Blei (IV)-acetat gelingt dagegen nicht, doch läßt sich auch umgekehrt Jodbenzol nicht mit Bleitetracetat zu Phenyl-jodoso-acetat oxydieren.

Nun kann man aber die verschiedenen Jodoso-acetate als eine „dynamisch-homologe Reihe“ ansehen und Dimroth<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß in solchen Reihen häufig ein Zusammenhang zwischen Potential und Reaktionsgeschwindigkeit besteht. Wir haben daher die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen verschiedenen Jodosoacetaten einerseits und *Anethol* ( $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ) andererseits gemessen. Wir wählten gerade diese ungesättigte Verbindung, weil sich gezeigt hatte, daß bei ihr eine glatte Anlagerung zweier Acetoxygruppen an die Doppelbindung stattfindet, und weil die Oxydationsgeschwindigkeit in einem bequem meßbaren Bereich liegt.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 46, 571 (1933).

Außer dem Phenyl-jodoso-acetat,  $C_6H_5J(OCOCH_3)_2$ , selbst wurden einige seiner Derivate, die an Stelle von Kernwasserstoffatomen Methyl-, Nitro- und Phenylsulfon-gruppen in verschiedenen Stellungen enthielten, sowie das aliphatische Chlor-äthylen-jodoso-acetat,  $CHCl:CHJ(OCOCH_3)_2$ , in die Untersuchung einbezogen. Die Messungen erfolgten in Eisessig bei  $20^\circ$ . Das Abstoppen der Reaktion erfolgte durch Zusatz von Kaliumjodid, mit dem die Jodosoacetate momentan unter Jodabscheidung reagieren.

Die Ergebnisse (vgl. die Figur) sind kurz folgende:

1. Die Geschwindigkeit wird durch die Art des verwendeten Jodosoacetats stark beeinflußt.

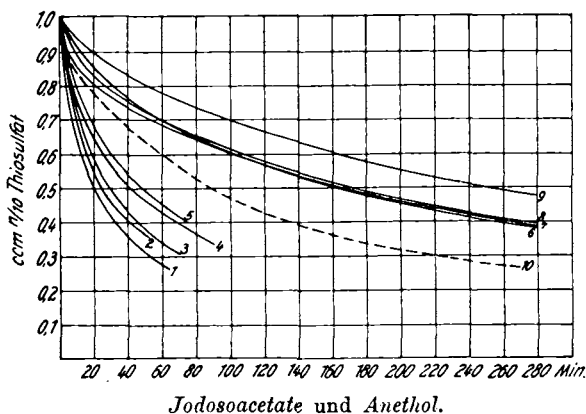
2. Die positivierenden Methylgruppen erhöhen, die negativierenden Nitro- und Sulfogruppen erniedrigen die Geschwindigkeit gegenüber der unsubstituierten Verbindung. Das Chlor-äthylen-jodoso-acetat schließt sich in seinem Verhalten dem Nitrophenyl-körper an. Geht also bei der Reaktion tatsächlich Potential und Geschwindigkeit Hand in Hand, dann würde das bedeuten, daß in der Reihe der untersuchten Verbindungen das p-Tolyl-jodoso-acetat das höchste, das p-Nitro-phenyl-jodoso-acetat das niedrigste Oxydationspotential besitzt.

3. Ein Substituent in der p-Stellung wirkt stärker beschleunigend oder verzögernd als ein solcher in m-Stellung; am kleinsten ist der Einfluß einer o-Methylgruppe; hier wirken vielleicht chemischer und sterischer Einfluß des Substituenten gegeneinander.

4. Die Geschwindigkeit der Reaktion des Anethols mit Bleitetraacetat ist ebenfalls in der Kurve aufgenommen; sie liegt in der gleichen Größenordnung. Ein Vergleich bezüglich des Potentials ist aber hier nicht mehr erlaubt, weil man das Bleitetraacetat nicht mehr zur selben dynamisch-homologen Reihe rechnen kann.

5. Die für bimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten nehmen in allen Fällen, und zwar annähernd gleichmäßig, ab. Vielleicht liegt das daran, daß das verwendete Anethol sterisch nicht ganz einheitlich war.

Nachdem durch diese Vorarbeiten eine Reihe der Jodosobenzole, geordnet nach steigender Reaktionsgeschwindigkeit und damit u. Umst. nach steigendem Potential, geschaffen war, wurde nunmehr die *präparative Oxydation* des *Cyclopentadiens* mit den gleichen Oxydationsmitteln untersucht. Derselbe Kohlenwasserstoff war schon früher<sup>1)</sup> mit Bleitetracetat oxydiert worden und hatte dabei merkwürdige Ergebnisse geliefert. Neben den normalen Additionsprodukten I

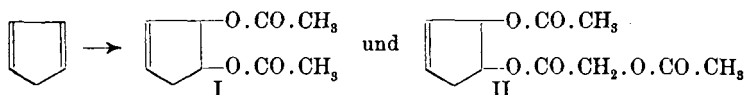


Je 5 ccm  $\frac{m}{10}$ -Lösung zusammengegeben.  $t = 20^\circ$ . Verbrauch an ccm  $\frac{m}{10}$ -Thiosulfat pro 1 ccm Reaktionslösung. Zeit in Minuten.

- |                              |  |
|------------------------------|--|
| 1. p-Tolyl-jodoso-acetat,    | 6. Chloräthylen-jodoso-acetat,         |
| 2. 2,4-Xyllyl-jodoso-acetat, | 7. m-Nitro-phenyl-jodoso-acetat,       |
| 3. m-Tolyl-jodoso-acetat,    | 8. p-Phenylsulfo-phenyl-jodoso-acetat, |
| 4. o-Tolyl-jodoso-acetat,    | 9. p-Nitro-phenyl-jodoso-acetat,       |
| 5. Phenyl-jodoso-acetat,     | 10. Bleitetracetat.                    |

fanden sich als Hauptprodukte Stoffe einer weitergehenden Oxydation, denen die Konstitution II von Essigsäure-glycol-säure-estern von Cyclopentendiolen gegeben werden konnte. Die Entstehung dieser Stoffe war durchaus rätselhaft geblieben und wurde damals mit der Oxydationsgeschwindigkeit in Zusammenhang gebracht. Es fragte sich also, ob auch Jodosoacetate derartige komplizierte Reaktionsprodukte liefern würden.

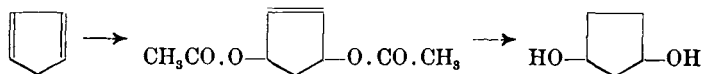
<sup>1)</sup> A. 481, 263 (1930).



Darüber hinaus war der sterische Verlauf der Addition an die Doppelbindung des Cyclopentadiens von Interesse. Es erschien möglich, daß ein Zusammenhang zwischen Oxydationsgeschwindigkeit oder -potential und dem Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Addition vorhanden war.

Zur Untersuchung dieser Fragen wurde Cyclopentadien mit je einem Jodosoacetat von großer, mittlerer und kleiner Oxydationsgeschwindigkeit, nämlich mit 2,4-Xylyl-, Phenyl- und *p*-Nitrophenyl-jodoso-acetat in Eisessiglösung behandelt. Die Reaktionen ließen sich bei 30° in kurzer Zeit ausführen und lieferten mit guter Ausbeute, wie bei der Oxydation mit Bleitetraacetat, ein Gemisch von i. V. destillierbaren Estern. Unter diesen waren die Glycolsäure-ester II auch nicht in kleinsten Mengen vorhanden. Vielmehr lag ein Gemisch von Essigsäure-estern von verschiedenen Cyclopentendiolen vor, aus dem diese letzteren leicht durch Verseifung gewonnen und durch Hydrierung in ein Gemisch von Cyclopentan-diolen übergeführt werden konnten. Der Gehalt an *cis*- und *trans*-Cyclopentan-1,2-diol wurde durch kinetische Analyse mit Hilfe von Bleitetraacetatlösung bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation des *cis*-Diols liegt über 30000, während das *trans*-Isomere mit einer Konstante von 12,8 gespalten wird. Ersteres Diol wird also in wenigen Sekunden oxydiert, während das *trans*-Diol zur völligen Oxydation etwa 15 Minuten gebraucht.

Es zeigte sich nun überraschenderweise, daß in allen 3 Fällen die Summe an *cis*- und *trans*-1,2-Diol nur etwa die Hälfte der gesamten Diolmenge ausmachte. Die andere Hälfte bestand aus Diolen, die nicht mit Bleitetraacetat reagierten, also keine benachbarten OH-Gruppen enthielten. Es konnte sich nur um die isomeren 1,3-Diole handeln, die durch Addition von 2 Acetoxygruppen an die Enden des konjugierten Systems des Cyclopentadiens entstanden waren:



Diese gleichzeitige 1,4-Addition war früher bei der Oxydation von Dienen mit *Bleitetracetat* nicht beobachtet worden; allerdings stand damals noch nicht die Glycolspaltung als Reagens auf die Zusammensetzung des Diolgemisches zur Verfügung. Wir wiederholten daher jetzt die Oxydation von Cyclopentadien mit *Bleitetracetat* und fanden, daß *auch in diesem Falle neben 1,2- auch 1,4-Addition stattfindet*. Tab. 1 zeigt im einzelnen die Zusammensetzung der Diole, die unter den verschiedenen Oxydationsbedingungen erhalten wurden.

Tabelle 1.

Oxydationsmittel	Zusammensetzung des erhaltenen Diolgemisches			
	1,2-Diol %	1,3-Diol %	vom 1,2-Diol	
			<i>cis</i> in %	<i>trans</i> in %
Xylyl-jodoso-acetat . . . .	60	40	53	47
Phenyl-jodoso-acetat <sup>1)</sup> . . .	49	51	59	41
p-Nitrophenyl-jodoso acetat .	43	57	41	59
Bleitetracetat (Eisessiglösung) <sup>2)</sup>	57	43	76	24
„ (Benzollösung)	81	19	96	4

Die Zahlen zeigen, daß in allen Fällen ein kompliziert zusammengesetztes Reaktionsgemisch entsteht. In der Reihe der Jodosoacetate scheint mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit der Anteil an 1,2-Addition ab-, der an 1,4-Addition zuzunehmen; doch sind die Effekte nicht besonders stark. Noch weniger klar ist der Einfluß des Oxydationsmittels auf das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Addition. Nur bei Verwendung von *Bleitetracetat* überwiegt die *cis*-Addition, ganz besonders bei Oxydation in Benzollösung.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1 auf S. 234.

<sup>2)</sup> Die Zahlen bei den *Bleitetracetat*-Versuchen beziehen sich auf die Zusammensetzung der gesamten Reaktionsprodukte. Untersucht man dagegen die beiden Hauptfraktionen, die sich bei der Oxydation in Eisessiglösung bilden, nämlich die der Essigsäureester und die der Essigsäure-glycolsäureester, getrennt, so erhält man folgende Werte:

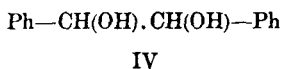
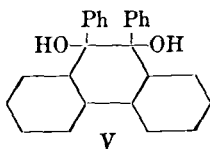
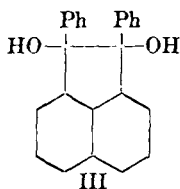
Fraktion I . . . . .	70%	30%	84%	16%
Fraktion II . . . . .	52%	48%	71%	29%

Das Gemisch der *cis*- und *trans*-Cyclopentan-1,3-diole wurde isoliert, indem das rohe Diolgemisch mit der zur Zerstörung der 1,2-Diole ausreichenden Menge Bleitetraacetat behandelt wurde. Es stellt ein viscoses farbloses Öl dar, aus dem mit Phenylisocyanat zwei verschiedene Bis-phenylurethane 173° und 143° gewonnen werden konnten.

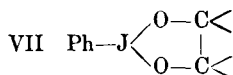
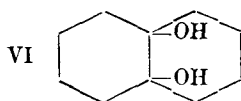
Der zweite Teil der Untersuchung galt der *Glycolspaltung* durch Jodosoacetate. Dabei waren — im Gegensatz zur Oxydation der Kohlenwasserstoffe — keine verschiedenartigen Reaktionsprodukte möglich; vielmehr interessierte hier nur der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Zunächst wurde eine Reihe von Diolen mit Phenyl-jodosoacetat oxydiert und die dabei erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit den mit Bleitetraacetat erhaltenen verglichen. Im Gegensatz zur Oxydation von Anethol verläuft die Glycolspaltung mit den Jodosoverbindungen streng bimolekular. Tab. 2 gibt einen Überblick über die erhaltenen Zahlen:

Tabelle 2.

Diol	$k_{20}$ der Oxydation mit		Ver- hältnis
	Blei- tetraacetat	Phenyl- jodoso-acetat	
<i>cis</i> -Diphenyl-acenaphten-diol (III)	33 000	115	287
Isohydrobenzoin (IV) . . . . .	2 820	0,28	10 000
<i>cis</i> -Diphenyl-dihydro-phenanthren-diol (V) . . . . .	286	0,073	3 900
<i>trans</i> -Diphenyl-acenaphten-diol (III) . . . . .	284	1,21	236
<i>trans</i> -Diphenyl-dihydro-phenanthren-diol (V) . . . . .	24,7	0,0084	2 900
<i>cis</i> -Dekalin-9,10-diol (VI) . . . . .	15,0	0,0004	40 000
<i>cis</i> -Cyclohexan-diol . . . . .	5,04	0,0008	6 000
<i>trans</i> -Cyclohexan-diol . . . . .	0,224	sehr klein	—







Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Oxydation mit Phenyl-jodoso-acetat verläuft in allen Fällen langsamer als die mit Bleitetracetat.

2. Das Ausmaß der Verlangsamung ist im einzelnen sehr verschieden; es liegt zwischen 200 und 40000. Bei isomeren Glycolen ist es aber der Größenordnung nach gleich.

3. Auch durch Jodosoacetate werden *cis*-Glycole immer schneller gespalten als die *trans*-Glycole. Der Unterschied ist — wie mit Bleitetracetat — bei dem 5-Ring-Isomerenpaar III größer als bei dem 6-Ring-Paar V. Es werden also hier in der gleichen Weise cyclische Zwischenprodukte — etwa der Formel VII — auftreten, wie man sie bei der Bleitetracetatoxydation von Diolen annehmen muß.

Wir gingen nun dazu über, ein Diol — und zwar der bequemen Meßbarkeit halber das *Isohydrobenzoin* (IV) — mit den *verschiedenen Jodosoacetaten* zu oxydieren. Tab. 3 zeigt die bei 20° gefundenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 3.

Jodosoacetat	Isohydrobenzoin		Anethol
	$k_{20}$	Halbwertszeit in $m_{/20}$ -Lösung in Minuten	
o-Nitrophenyl-*	23,7	0,8	—
2,4,6-Tribromphenyl-*	21,2	1	—
m-Nitrophenyl- . . . . .	2,55	8	166
p-Nitrophenyl- . . . . .	2,51	8	255
p-Phenylsulfo-phenyl- . . . . .	—	—	170
Chloräthyl- . . . . .	1,73	11,5	164
Phenyl- . . . . .	0,28	71	47
m-Tolyl- . . . . .	0,24	84	28
p-Tolyl- . . . . .	0,22	88	20
o-Tolyl- . . . . .	0,17	117	42
2,4-Xyl-yl- . . . . .	0,13	148	26
2,6-Xyl-yl-*	0,07	270	—

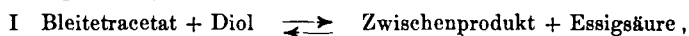
Die mit \* versehenen Substanzen sind von Herrn Walther (vgl. eine folgende Abhandlung) gemessen worden.

Auch hier ist also ein großer Einfluß der Konstitution des Oxydationsmittels auf die Oxydationsgeschwindigkeit vorhanden. Sehr bemerkenswerterweise ist aber die Richtung, in der ein Substituent im Oxydationsmittel die Geschwindigkeit der Glycolspaltung verändert, *genau umgekehrt* als er die Anlagerungsgeschwindigkeit bei Anethol beeinflußt. Das zeigt eine in den beiden letzten Spalten der Tab. 3 vorgenommene Gegenüberstellung der unter gleichen Bedingungen gemessenen *Halbwertszeiten* der beiden Reaktionsarten: Je schneller die Reaktion mit Isohydrobenzoin, desto langsamer diejenige mit Anethol. Nur kleine Abweichungen treten von dieser Regel auf. Natürlich darf man das wesentlich andersartige Bleitetraacetat nicht in diese Reihe aufnehmen; bei ihm betragen die Halbwertszeiten unter gleichen Bedingungen 0,006 bzw. 87 Minuten.

Diese Ergebnisse zeigen wieder einmal mit aller Deutlichkeit, daß von einem *allgemeinen* Zusammenhang zwischen Potential und Geschwindigkeit nicht die Rede sein kann, und es erhebt sich nun die Frage, in welcher der beiden Reaktionen die beiden Größen zusammengehen. Wir möchten glauben, daß es im Sinne der vorhin gemachten Annahme die Reaktion der Oxydationsmittel mit der *Doppelbindung* ist. Denn die Glycolspaltung hat nach den früheren Untersuchungen (a. a. O.) einen Mechanismus, bei dem das Potential des Oxydationsmittels keine entscheidende Rolle spielt. Die ersten Phasen der Reaktion, die im wesentlichen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, verlaufen vielmehr so, daß die Acetatreste des Bleitetraacetats einer *Alkohololyse* durch die OH-Gruppen des Diols unterliegen. Gilt das auch für die Oxydation mit den Jodosoacetaten, dann wird diese Alkohololyse — wie jede Hydrolyse — um so vollständiger verlaufen und damit also die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion um so mehr zunehmen, *je schwächer die dem Jodosoacetat zugrunde liegende Base ist*. Nun ist die Basenstärke der Jodosoverbindungen unbekannt; man kann aber durch Analogie mit anderen Arten von organischen Basen schließen, daß sie durch Methylgruppen erhöht, durch Nitrogruppen erniedrigt wird. Das stimmt aber völlig mit der

beobachteten Reihenfolge der Oxydationsgeschwindigkeit überein: Nitrophenyl-jodoso-acetate als Salze der schwächeren Basen hydrolysieren stärker und oxydieren daher Glycole schneller als die Toly- oder Xylyl-jodoso-acetate, denen wesentlich stärkere Basen zugrunde liegen. Der besonders großen Oxydationsgeschwindigkeit des *ortho*-Nitrophenyl-jodoso-acetats entspricht die besonders kleine Dissoziationskonstante des *ortho*-Nitrilanilins, die fast zwei Zehnerpotenzen niedriger liegt als die des *para*-Isomeren.

Stimmt diese Auffassung, daß ein Zusammenhang zwischen der Leichtigkeit der Hydrolyse der Jodosoacetate mit ihrer Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber Glycolen besteht, dann sollte auch die *Stärke der Säure*, die dem Salz einer Jodosobase zugrunde liegt, von wesentlichem Einfluß sein. Wir verglichen also die Oxydationsgeschwindigkeit des Phenyljodoso-acetats mit denen des Mono-, Di- und Trichloracetats. Diese Messungen wurden — um ein gemeinsames Lösungsmittel zu haben — in *Benzollösung* durchgeführt. Bei Verwendung von Bleitetraacetat wird, wie früher gezeigt, durch den Übergang von Eisessig zu Benzol als Lösungsmittel die Oxydationsgeschwindigkeit außerordentlich stark — um mehr als das Tausendfache — vergrößert. Das rührt von dem der eigentlichen Oxydation vorgelagerten Gleichgewicht,



her, bei dem die Essigsäure auf der rechten Seite die Konzentration des Zwischenproduktes zurückdrängt und daher die Gesamtreaktion hemmt. Bei der Oxydation mit Jodosoacetaten sollte entsprechend das Gleichgewicht



bestehen. Tatsächlich wirkt auch hier die Beseitigung der Essigsäure durch den Übergang zum Lösungsmittel Benzol beschleunigend, aber das Ausmaß der Beschleunigung ist viel geringer; sie beläuft sich nur auf das Siebenfache. Vielleicht ist das damit zu erklären, daß die Jodosoacetate noch weniger stark ausgeprägten Salzcharakter haben als Bleitetraacetat, und daß daher das Gleichgewicht II sich nur

langsam einstellt, also im Verlauf der Oxydation nicht voll zur Wirkung kommt.

Damit stimmt nun auch das Verhalten der Chlor-, Dichlor- und Trichlor-essigsäurederivate überein. Man sollte einmal erwarten, daß das Gleichgewicht II um so mehr auf der linken Seite liegt, und damit die Gesamtreaktion um so mehr verlangsamt werden sollte, je schwächer die verwendete Säure ist. Andererseits nimmt der salzartige Charakter der Jodososalze sicher mit steigender Stärke des Säurebestandteils zu, so daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts in dieser Richtung ebenfalls anwächst. Beide Einflüsse müssen also gegeneinander wirken und Tabelle IV zeigt, daß tatsächlich kein einfacher Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Stärke der Säure herrscht.

Tabelle IV.

Oxydation von Isohydrobenzoin in Benzollösung mit den Salzen von Jodosobenzol.

	$k_{20}$
Acetat . . . . .	2,0
Chlor-acetat . . . . .	9,4
Dichlor-acetat . . . . .	10,4
Trichlor-acetat . . . . .	8,3

*Jodidchloride* sind zur Glycolspaltung nicht fähig, während freies *Jodosobenzol* trotz seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln die Reaktion glatt ausführt.

Bleitetracetat vermag nicht nur  $\alpha$ -Glycole, sondern auch  $\alpha$ -Oxysäuren und Oxalsäure oxydativ zu spalten<sup>1)</sup>. Das gleiche gilt für die Jodosoacetate und besonders für das freie Jodosobenzol. Das ist besonders interessant in Hinblick auf die Tatsache, daß *Perjodsäure*, die auf Glycole in gleicher Weise wie die genannten Oxydationsmittel wirkt, Oxalsäure überhaupt nicht und Oxysäuren höchstens außerordentlich langsam oxydiert. Der Grund dafür wurde früher schon

<sup>1)</sup> Criegee, Kraft u. Rank (a. a. O.); Oeda, Bull. chem. Soc. Japan 9, 8 (1934).

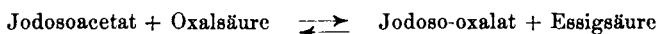
einmal erwähnt<sup>1)</sup>: Auch bei der Spaltung der Oxalsäure müssen als Zwischenprodukte cyclische Verbindungen mit dem Oxydationsmittel gebildet werden; nun ist die Bildung eines Blei(IV)-oxalats oder eines Jodoso-oxalats ein durchaus möglicher Vorgang; man kann aber nicht erwarten, daß Perjod-säure und Oxal-säure sich in wäßriger Lösung zu einem cyclischen Säure-anhydrid vereinigen; damit fehlt aber die Möglichkeit zu jeder weiteren Reaktion.

Wir haben auch die *Geschwindigkeit* der Oxalsäure-oxydation durch drei verschiedene Jodosoacetate in Eisessiglösung gemessen. Tabelle V zeigt, daß die Reihenfolge in den Geschwindigkeiten hier wieder umgekehrt wie bei der Oxydation der Glycole ist:

Tabelle V.

Jodosoacetat	$k_{20}$ (Oxalsäure)
p-Nitrophenyl-	2,45
Phenyl-	7,33
2,4-Xylyl-	15,2

Das ist wohl nur folgendermaßen zu erklären: Wie Hydroxyde in Wasser, so haben Acetate (also auch die Jodosoacetate) in Eisessig den Charakter von *Basen*. Die der Spaltung vorhergehende Reaktion



hat also für das Lösungsmittel Eisessig die Bedeutung einer *Neutralisationsreaktion*. Das Gleichgewicht wird also hier um so weiter rechts liegen (und damit wieder die Oxydationsgeschwindigkeit um so größer sein), je *stärker* das Jodosoacetat als Base ist.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß auch, abgesehen von einer gewissen Verschiedenartigkeit in der Wirkung, die Jodosoacetate als Oxydationsmittel unter Umständen Vorteile vor Bleitetraacetat voraushaben. Einmal bleibt bei den Reaktionen kein anorganischer Rückstand [die

<sup>1)</sup> Criegee, S.B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss., Marburg 69, 25 (1934).

Entfernung von Blei(II)-acetat bereitet manchmal Schwierigkeiten]: Das als Reduktionsprodukt entstehende Jodbenzol kann im Vakuum oder mit Wasserdampf abdestilliert werden; besonders leicht ist die Abtrennung von p-Nitrojodbenzol, das in kaltem Eisessig praktisch unlöslich ist und daher nach Beendigung der Reaktion fast quantitativ auskrystallisiert. Dann ist aber vor allem die bei Blei(II)-acetat nur teilweise durchführbare und daher unrentable Regenerierung des Oxydationsmittels bei den Jodverbindungen über die Jodidchloride hinweg leicht möglich. Als Nachteil ist dagegen die verhältnismäßig geringe und durch Wechsel des Lösungsmittels nur wenig zu beeinflussende Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber den Glycolen zu erwähnen.

### Beschreibung der Versuche<sup>1)</sup>.

#### Darstellung der Jodosoacetate.

Die Jodosoacetate wurden fast alle nach den Angaben von Willgerodt, also aus den Jodidchloriden über die Jodbasen, hergestellt. In einzelnen Fällen<sup>2)</sup> wurden auch die Jodidchloride durch Umsetzung mit Bleiacetat direkt in die Acetate übergeführt; dies Verfahren ist auch von Neu (a. a. O.) angewandt worden. Zur Reinigung wurden die Acetate in wenig absolutem Benzol, das zur Vermeidung von Hydrolyse einige Tropfen Eisessig enthielt, unter Erwärmen gelöst; nach dem Filtrieren wurde Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation zusetzt. Noch nicht beschrieben sind folgende Verbindungen:

*Monochloracetat von Jodosobenzol.* Durch Verreiben von 11,5 g Jodosobenzol mit 10 g Chloressigsäure im Mörser. Nach dem Trocknen auf Ton wurde aus Benzol krystallisiert. Farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 116°; Ausbeute 12 g = 65 Proz.

0,0970 g Subst.: 4,951 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

$C_{10}H_9O_4Cl_2J$  Äquiv.-Gew. Ber. 195,4 Gef. 195,9.

*Dichloracetat von Jodosobenzol.* 7 g Jodosobenzol wurden in eine konz. Lösung von 8 g Dichloressigsäure in Benzol eingetragen. Das Jodosobenzol ging sofort in Lösung, dann trübte sich diese durch Abscheidung von Wasser und schied außerdem das krystallisierte Dichloracetat ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde aus Benzol krystallisiert. Zersetzungsp. 112°.

0,0936 g Subst.: 4,07 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

$C_{10}H_7O_4Cl_4J$  Äquiv.-Gew. Ber. 229,9 Gef. 230,6.

<sup>1)</sup> Alle Einzelheiten vgl. Dissertation Beucker, Marburg 1937.

<sup>2)</sup> Dissertation Walther, Karlsruhe 1939.

Das reine *Trichloracetat des Jodosobenzols* konnte auf keine Weise gewonnen werden. Die erhaltenen Produkte änderten beim Umkrystallisieren stets ihre Zusammensetzung in Richtung auf ein basisches Salz. Zu den kinetischen Messungen wurde daher eine benzolische Lösung, die die berechneten Mengen Jodosobenzol und Trichloressigsäure enthielt, benutzt.

### Reaktion von Anethol mit den Jodosoacetaten.

6,8 g m-Tolyl-jodoso-acetat reagierten mit 3 g Anethol in 10 ccm Eisessig unter schwacher Selbsterwärmung. Das Reaktionsprodukt wurde sofort verseift und das Gemisch der dabei entstehenden stereoisomeren Anetholglycole durch Glycolspaltung in Anisaldehyd übergeführt, der durch sein Phenylhydrazon vom Schmelzp.  $122^{\circ}$  identifiziert wurde.

Die *kinetischen Messungen* wurden mit einem Anethol von Schimmel (Schmelzp.  $21^{\circ}$ ) ausgeführt. Als Lösungsmittel diente über  $\text{CrO}_3$  gereinigter Eisessig vom Schmelzp.  $15,6-15,7^{\circ}$ . Die Temperatur war in allen Fällen  $20,0 \pm 0,1^{\circ}$ . Als Stopplösung diente eine 2-proc. wäßrige KJ-Lösung, die zur besseren Haltbarkeit mit einer Spur Natriumacetat versetzt war. Je 5 ccm der  $\frac{1}{10}$ -molaren Lösungen beider Reaktionspartner in Eisessig wurden schnell zusammengegeben und nach bestimmten Zeiten je 1 ccm herauspipettiert, mit 5 ccm Stopplösung versetzt und nach dem Verdünnen mit Wasser mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat unter Benutzung von Mikrobüretten titriert. Als Beispiel für die ausgeführten Messungen seien folgende gebracht:

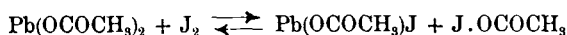
#### *Phenyl-jodoso-acetat und Anethol.*

$$a = b = 0,500; \quad t = 20^{\circ}.$$

Min.	ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat	„k“ (bimolek.)	Min.	ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat	„k“ (bimolek.)
0	1,000	—	45	0,510	0,43
5	0,868	0,61	60	0,447	0,41
10	0,788	0,54	75	0,399	0,40
25	0,633	0,47	90	0,358	0,40
35	0,564	0,44			

Die Geschwindigkeit der Reaktion *Bleitetracetat*—Anethol kann nicht auf dem gleichen Wege gemessen werden. Denn während Anethol unter den obigen Versuchsbedingungen nicht mit ausgeschiedenem Jod reagiert, tritt bei Gegenwart von Blei (II)-acetat, in geringerem Ausmaß auch schon bei Gegenwart von viel Natriumacetat, ein starker und schneller

Jodverbrauch ein. Offenbar reagieren Bleiacetat und Jod miteinander bis zu einem Gleichgewicht, etwa im Sinne folgender Gleichung:



und das dabei gebildete Misch-Pseudohalogen lagert sich viel schneller an die Doppelbindung des Anethols an, als es Jod alleine tut.

Daher wurde bei der kinetischen Messung nicht wie sonst die Abnahme des Oxydationsmittels sondern die des Anethols, und zwar durch Titration mit einer Brom-Eisessiglösung, bestimmt. Diese Lösung muß frisch bereitet sein und darf keinen Bromwasserstoff (der durch Bleitetraacetat zu Brom oxydiert werden würde) enthalten. Die Titration muß sehr schnell ausgeführt werden, da das entstehende Dibromid sonst Bromwasserstoff abspaltet. Die erhaltenen Werte sind weniger genau als bei den vorhergehenden Messungen, genügen aber doch zum Vergleich. Im Gegensatz zu diesen wurde für jede Zeit ein eigener Ansatz ausgeführt.

Je 5 ccm der 0,05-molaren Eisessiglösungen beider Reaktionspartner wurden zusammengegeben und nach bestimmten Zeiten schnell mit  $\frac{n}{10}$ -Brom-Eisessiglösung bis zur eben bleibenden Gelbfärbung versetzt.

*Bleitetracetat und Anethol.*

$$a = b = 0,025; \quad t = 20^\circ.$$

Min.	ccm $\frac{n}{10}$ -Brom	„k“ (bimolek.)	Min.	ccm $\frac{n}{10}$ -Brom	„k“ (bimolek.)
0	5,00	—	280	1,92	0,23
35	4,05	0,27	360	1,68	0,22
70	3,45	0,26	540	1,38	0,19
100	3,26	0,21	1055	0,83	0,19
210	2,26	0,23			

*Phenyl-jodoso-acetat und Cyclopentadien.*

26 g frisch destilliertes Cyclopentadien wurden im Laufe von 3 Stunden zu einem turbinierten Gemisch von 100 g Phenyl-jodoso-acetat und 100 ccm Eisessig zugetropft. Die Temperatur stieg durch die Reaktionswärme langsam an und wurde durch Kühlung um  $30^\circ$  gehalten. Nach dem



Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch 2-mal i. V. fraktioniert.

Fraktion I: Eisessig, verunreinigt mit Cyclopentadien; Fraktion II, Siedep.<sub>13</sub> 74—76°: Jodbenzol; Fraktion III, Siedep.<sub>12</sub> 109—118°: Gemisch der verschiedenen Cyclopenten-diol-diacetate.

Diese Fraktion betrug 32,5 g, das sind 57 Proc., bezogen auf das angewandte Oxydationsmittel. Als Rückstand blieb eine zähe braune Masse<sup>1)</sup>. Fraktion III wurde durch Schütteln mit 1-n wäßriger Kalilauge verseift. Die klare wäßrig-alkalische Lösung wurde neutralisiert und mit Chloroform 1½ Tage kontinuierlich extrahiert<sup>2)</sup>. Erhalten wurden 8,5 g eines Gemisches von Cyclopentdiolen vom Siedep.<sub>12</sub> 120 bis 131°. Dies Gemisch wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pt-schwarz hydriert. Das Gemisch der gesättigten Diole siedete unter 13 mm von 118—123°.

Zur kinetischen Analyse wurde eine  $\frac{m}{20}$ -Lösung in Eisessig hergestellt und die Geschwindigkeit von deren Umsetzung mit einer  $\frac{m}{20}$ -Bleitetracetat-Lösung gemessen. Wegen der großen Geschwindigkeiten wurde in der früher beschriebenen Weise<sup>3)</sup> in Dreischenkelrohren gearbeitet.

*Diol-Gemisch und Bleitetracetat.*

$$a = b = 0,025; \quad t = 20^\circ.$$

Minuten	$\frac{cem}{n_{10}}\text{-Thiosulfat}$	Minuten	$\frac{cem}{n_{10}}\text{-Thiosulfat}$
0	1,000	3	0,614
0,066	0,710	6	0,576
0,25	0,703	16	0,525
0,50	0,692	33	0,508
1	0,672	180	0,510

<sup>1)</sup> Der Rückstand wurde hier und in allen andern Fällen mit äthylalkoholischer Kalilauge verseift. In keinem Fall schied sich schwerlösliches Kaliumglycolat ab.

<sup>2)</sup> Wie sich später herausstellte, sind zur völligen Extraktion der Diole mindestens 14 Tage nötig. Da die verschiedenen Bestandteile des Diol-Gemisches sicher nicht gleich schnell extrahiert werden, ist die ermittelte Zusammensetzung des 1½-Tage-Extraktes nicht streng mit den Zusammensetzungen zu vergleichen, die die mit den andern Oxydationsmitteln gewonnenen Diol-Gemische besitzen.

<sup>3)</sup> A. 495, 218 (1932).

Im ganzen wurden also nur 49 Proc. der berechneten Menge Bleitetracetat verbraucht; 51 Proc. des Gemisches bestehen daher aus 1,3-Diol. Etwa 29—30 Proc. der Gesamtmenge werden im Laufe von wenigen Sekunden oxydiert; dieser Anteil besteht aus *cis*-1,2-Diol.

#### p-Nitrophenyl-jodoso-acetat und Cyclopentadien.

In gleicher Weise wurden 15 g Cyclopentadien mit 73,4 g p-Nitrophenyl-jodoso-acetat in 75 ccm Eisessig zur Umsetzung gebracht. Nach 2-tägigem Stehen hatten sich 48,6 g (ber. 49,8) p-Nitrojodbenzol krystallisiert abgeschieden. Durch Destillation i. V. wurden 27,2 g (74 Proc.) an Cyclopentendioldiacetaten gewonnen, die nach der Verseifung durch 14-tägige Extraktion mit Chloroform 10,9 g (73 Proc.) an Cyclopentendiolen lieferten. Nach der Hydrierung wurde wieder die kinetische Analyse ausgeführt, deren Ergebnis im theoretischen Teil gebracht wurde.

#### 2,4-Xylyl-jodoso-acetat und Cyclopentadien.

17 g Cyclopentadien wurden mit 70 g des Oxydationsmittels in 75 ccm Eisessig zur Umsetzung gebracht. Die Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation ist hier nicht möglich, weil das entstandene Jodxyloxy im selben Bereich siedet wie die Reaktionsprodukte. Daher wurde nach dem Abdestillieren des Eisessigs mit wäßriger Kalilauge verseift. Die dabei entstandenen Diöle lösen sich spielend in der wäßrigen Schicht während das Jodxyloxy im Scheidetrichter abgetrennt werden kann. Durch 14-tägige Extraktion mit Chloroform wurden 10,5 g Diölgemisch (52 Proc.) gewonnen und wie bisher weiterverarbeitet.

#### Isolierung von Cyclopentan-1,3-diol.

11,3 g eines Gemisches von Cyclopentan-1,2- und 1,3-diolen (aus den Versuchen mit Phenyl- und p-Nitrophenyljodoso-acetat), dessen Zusammensetzung durch kinetische Analyse ermittelt worden war, wurden in 50 ccm Eisessig mit der zur Zerstörung des 1,2-Diols ausreichenden Menge Bleitetracetat oxydiert und der entstandene *Glutar-dialdehyd* mit der ebenfalls berechneten Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde das Ganze in Wasser gegossen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, dann wurde vom ausgefallenen Bleicarbonat abgesaugt und das klare Filtrat mit

Chloroform 5 Tage extrahiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde i. Hochv. destilliert. Siedep., 85—93°. Ausbeute 1,6 g. Farbloses, viscoses Öl, das teilweise erstarrt.

0,05675 g Subst.: 0,1231 g CO<sub>2</sub>, 0,0491 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 58,82 H 9,87 Gef. C 59,16 H 9,68.

Reagiert nicht mit Bleitetracetat. Oxydation mit konz. Salpetersäure gab *Bernsteinsäure*, während aus dem 1,2-Diol Glutarsäure entsteht. Durch Erwärmen mit der berechneten Menge Phenyl-isocyanat wurde das *Bis-phenylurethan* hergestellt. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Toluol ließen sich zwei isomere Produkte von den Schmelzp. 173 und 143° gewinnen, die wohl den beiden stereoisomeren Formen zugehören.

I. 0,0275 g Subst. (Schmelzp. 173°): 0,0674 g CO<sub>2</sub>, 0,0147 g H<sub>2</sub>O.—  
II. 0,0242 g Subst. (Schmelzp. 143°): 0,0598 g CO<sub>2</sub>, 0,0143 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67,02 H 5,92  
Gef. „ I: 66,88, II: 67,30 „ I: 5,96 II: 6,15.

Dasselbe Gemisch der 1,3-Diole und dieselben Phenylurethane wurden aus Versuchsansätzen isoliert, bei denen Cyclopentadien mit Bleitetracetat oxydiert worden war.

### Glycolspaltung mit Jodosoacetaten.

1,88 g *Hydrobenzoin* wurden in 50-proc. Essigsäure mit 3,2 g Phenyl-jodoso-acetat versetzt. Nach einiger Zeit, als alles Oxydationsmittel verbraucht war, wurde mit Phenylhydrazin versetzt. Ausbeute an reinem Benzaldehyd-phenylhydrazon (ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen) 2,06 g = 62 Proc.

0,94 g *Hydrobenzoin* wurden mit 1,15 g *Jodosobenzol* in 80 ccm Benzol 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Beim darauffolgenden Durchschütteln mit Bisulfitlauge wurden 1,54 g = 78 Proc. der Bisulfitverbindung des Benzaldehyds gewonnen.

Zum Schluß geben wir noch einige Beispiele von kinetischen Messungen von Jodosoacetaten mit Glycolen bzw. Oxalsäure. Die Methodik war dieselbe wie bei der Reaktion der Jodosoverbindungen mit Anethol.

*Chloräthylen-jodoso-acetat und Isohydrobenzoin.*

$a = b = 0,100$ ;  $t = 20^{\circ}$ ; Dreisickenkelrohre.

Minuten	cem $n_{10}$ -Thiosulfat	$k$ (bimolekular)
0	2,00	—
4	1,49	1,72
5	1,39	1,76
6	1,31	1,76
8	1,19	1,70
11	1,03	1,72
12	0,98	1,73
13	0,94	1,71
15	0,88	1,71
17	0,82	1,70
20	0,74	1,75
		$k_{20}: 1,73$

*Phenyljodoso-dichloracetat und Isohydrobenzoin.*

Lösungsmittel: *Benzol*; Stopplösung: 2 Proc. KJ in *Methanol*, das außerdem 5 Proc. Eisessig enthielt.

$a = b = 0,0250$ ;  $t = 20^{\circ}$ ; Dreisickenkelrohre.

Minuten	cem $n_{10}$ -Thiosulfat	$k$ (bimolekular)
0	0,500	—
5	0,316	9,3
6	0,283	10,2
7	0,266	10,1
8	0,251	10,0
9	0,231	10,4
10	0,220	10,2
12	0,192	10,7
15	0,158	11,4
18	0,144	11,0
		$k_{20}: 10,4$

*p-Nitrophenyl-jodoso-acetat und Oxalsäure.*

Lösungsmittel: Eisessig;  $a = b = 0,100$ ;  $t = 20^{\circ}$ ; Dreisickenkelrohre.

Minuten	cem $n_{10}$ -Thiosulfat	$k$ (bimolekular)
0	2,00	—
5	1,24	2,43
7	1,07	2,45
8	1,00	2,46
9	0,94	2,47
10	0,90	2,46
12	0,81	2,44
13	0,77	2,47
		$k_{20}: 2,45$
		16*

## Mandelsäure und Jodosobenzol.

1,52 g Mandelsäure in 20 ccm Wasser wurden mit 2,5 g 91-proc. Jodosobenzol versetzt. Nachdem die erste, unter Erwärmung und CO<sub>2</sub>-Entwicklung vor sich gehende Reaktion vorbei war, wurden 20 ccm Benzol zugefügt und 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden die Schichten getrennt und die Benzolschicht mit Bisulfitlauge geschüttelt. Erhalten wurden 1,85 g = 88 Proc. an Bisulfitverbindung des Benzaldehyds.

---

[Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingelaufen am 29. August 1939.)

Studien in der Thiophenreihe. II<sup>1)</sup>.

## Die Konstitution der Indophenine;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Werner Hanske*.

Mit 1 Figur im Text.

Vor 60 Jahren hat Baeyer<sup>2)</sup> das Indophenin entdeckt; seine Konstitution ist bis heute noch nicht bewiesen. Die von Schlenk<sup>3)</sup> aufgestellte, von G. Heller<sup>4)</sup> modifizierte Formel I zeichnet sich zwar dadurch aus, daß sie die Eigenschaften, insbesondere die Farbstoffnatur des Indophenins gut erklärt. Doch entsprachen gerade die von Schlenk vorgebrachten angeblichen Beweise nicht den Tatsachen<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> 47. u. 48. Mitteilung: A. **540**, 1 (1939). — Auf S. 15 Zeile 5 von oben lies: „2-Phenyl“ statt „2-Thienyl“.

<sup>2)</sup> B. **12**, 1311 (1879).

<sup>3)</sup> Schlenk u. Blum, A. **433**, 95 (1923).

<sup>4)</sup> Z. Ang. **37**, 1017 (1924).

<sup>5)</sup> Steinkopf u. Roch. A. **482**, 251 (1930); Steinkopf u. Hempel, A. **495**, 144 (1932).