

Der qualitative Nachweis von Nitrit läßt sich mit Lunges Reagens bei genügender Verdünnung auch in Gegenwart von Chloraten noch erbringen, dagegen macht diese die eindeutige Reaktion auf Salpetersäure mittels Ferrosulfats und konz. Schwefelsäure unsicher. In den meisten Versuchen gelangte der Umsatz unter vollkommenem Verbrauch des Chlorates zum Abschluß, und der bekannte Salpeter-Nachweis gelang ohne weiteres. War noch Chlorat vorhanden, so wurde das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten abfiltriert. Zum Filtrat kam ungefähr das doppelte Volumen konz. Schwefelsäure, wodurch unter starker Wärmeentwicklung das Chlorat zerstört wurde. Nachdem Chlor und Chlordioxyd im Luftstrom abgelassen waren, gelang die Ferrosulfat-Schwefelsäure-Reaktion vollkommen. Zur Sicherheit wurde auch noch das beim Mischen und Erhitzen austretende Stickoxyd nachgewiesen.

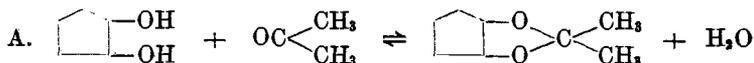
Einzelversuche: Diese sind, soweit sie für das Vorstehende Bedeutung haben, in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Zu ergänzen ist nur, daß bei II und IX unter verstärktem NH_3 -Luft-Strom zu verstehen ist eine Erhöhung des Ammoniak-Gehaltes durch Einstellung der das Ammoniak an den Luftstrom abgebenden Flasche in Wasser von 50°. Reines NH_3 wurde ohne Luftverdünnung aus der Bombe zugeleitet, vergl. III.

162. P. H. Hermans: Über die gegenseitige Umlagerung einiger isomerer cyclischer *cis*- und *trans*-1,2-Glykole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

(Eingegangen am 28. März 1924.)

Im Jahre 1919 hat Chr. van Loon¹⁾ eine elegante Methode zur Trennung isomerer cyclischer *cis*- und *trans*-Glykole angegeben, die er bei den Cyclopentan- und Benzocyclopentan-diolen (oder Hydrinden-diolen) durchgeführt hat. Sie beruht darauf, daß die *cis*-Isomeren durch Behandeln mit Aceton und 1% Salz- oder Schwefelsäure als Katalysator nach dem Schema (A) in eine Aceton-Verbindung übergeführt werden können, während



die *trans*-Isomeren hierbei unverändert bleiben. Bei der praktischen Anwendung dieser Reaktion wird das zu trennende Gemisch von Glykolen mit einem Überschuß an Aceton zusammengebracht und nach Neutralisation des Katalysators²⁾ und Abdampfen des Acetons die Aceton-Verbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Verseifen der Verbindung mit angesäuertem Wasser läßt sich dann das *cis*-Diol gewinnen, während das *trans*-Diol bei der Dampfdestillation zurückbleibt. H. G. Derx³⁾ hat diese Trennungsmethode dann mit Erfolg auf die Cyclohexan- und Benzocyclohexan-(oder Tetrahydronaphthalin-)dirole übertragen; auch in anderen Fällen hat sie sich bewährt⁴⁾.

Während einer Untersuchung über das zu erreichende Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der Reaktion einiger Glykole mit Aceton⁵⁾ habe ich vor einigen Jahren gefunden, daß in gewissen Fällen keine richtigen Gleich-

1) Dissertation, Delft 1919. Versl. Ak. v. Wet. Amsterdam 20, 213 [1919].

2) Dazu benutze ich mit Vorteil geglühten, feinpulverigen Kalk.

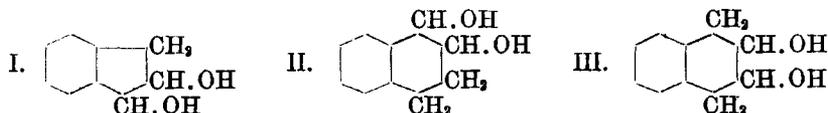
3) R. 40, 519 [1921], 41, 327 [1922].

4) J. B. öseseken und Chr. Maan, B. 56, 2409 [1923].

5) Dissertation, Delft 1924.

gewichtskonstanten erhalten werden, wenn für die Messungen ein *cis*-Diol verwendet wird, das in üblicher Weise durch Verseifung der zugehörigen Aceton-Verbindung durch Kochen mit schwach angesäuertem Wasser dargestellt worden ist. Es stellte sich schließlich heraus, daß die so erhaltenen Präparate in diesen Fällen immer mit einigen Prozenten des *trans*-Isomeren verunreinigt waren. Dieses *trans*-Diol geht nicht etwa bei der Dampfdestillation mit über, sondern wird während des (zur Verseifung der Aceton-Verbindung erforderlichen) Kochens mit verd. Säure durch Umlagerung aus dem *cis*-Diol gebildet. Diese Umlagerung ist lediglich ein Nebenvorgang bei der Verseifungsreaktion und verläuft völlig unabhängig von ihr. Bei der Verseifung selbst wird nur *cis*-Diol gebildet.

Ich konnte nun weiter zeigen, daß auch beim Kochen von reinem *trans*-Diol mit verd. Säuren eine teilweise Umlagerung in *cis*-Diol stattfindet. Es stellt sich somit in siedender wäßriger Lösung unter der katalytischen Wirkung geringer Säuremengen ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Diol ein. Diese merkwürdige gegenseitige Umlagerung wurde von mir gefunden bei den Hydrinden-1.2-diolen (I), den Tetrahydro-



naphthalin-1.2-diolen (II) und den Tetrahydronaphthalin-2.3-diolen (III), dagegen nicht bei den Cyclohexan-1.2-diolen⁶⁾. Die gleiche Erscheinung wurde darauf von Maan auch bei den Phenyl-1-cyclohexan-1.2-diolen beobachtet⁷⁾.

Völlig reines *cis*-Diol kann durch Verseifen der Aceton-Verbindung nur dann erhalten werden, wenn man die Hydrolyse bei niedriger Temperatur und unter etwas abgeänderten Verhältnissen ausführt. Die Aceton-Verbindung wird zu diesem Zweck in einer 1½% konz. Schwefelsäure enthaltenden Aceton-Wasser-Mischung von der molaren Zusammensetzung 1:2 gelöst. Bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur wird dann die Lösung bis zur Erreichung des Gleichgewichtes sich selbst überlassen⁸⁾. Hierauf wird sie mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht, die Hauptmenge des Acetons abdestilliert und unverseift gebliebene Aceton-Verbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Rückstande kann mit Hilfe von Chloroform *trans*-freies *cis*-Glykol extrahiert werden. Es ist damit erwiesen, daß die Bildung von *trans*-Glykol nicht etwa direkt mit der Verseifungsreaktion verknüpft ist.

Wir dürfen aus diesen Feststellungen folgern, daß bei der Verseifung von Acetalen nur die C-O-Bindungen am C-Atom des Aldehydes oder des Ketons reagieren, niemals aber die C-O-Bindungen des Alkoholrestes aufgespalten werden. Umgekehrt würde sich daraus ergeben, daß bei der Acetal-Bildung nur die O-H-Bindungen des Alkohols in Reaktion treten, nicht aber die C-O-Bindungen desselben. Nur bei dieser Sachlage ist es verständ-

⁶⁾ Auch bei den Cyclopentan-1.2-diolen findet sie wahrscheinlich nicht statt.

⁷⁾ B. 56, 2411 [1923].

⁸⁾ Dazu sind bei 18° etwa 50, bei 51° etwa 6—7 Stdn. erforderlich. Die Konstanten (Wasser) × (Verbindung) / (Aceton) × (Glykol) sind in diesem Lösungsmittel für die Diole I, II und III bei 18° 10.7, 6.49 und 3.30, bei 51° 4.14, 2.72 und 1.50.

lich, daß bei Reaktionen dieser Art keine Konfigurationsänderungen auftreten.

Dieses Ergebnis dürfte für die Zucker-Chemie von Interesse sein; denn bekanntlich spielen neuerdings die cyclischen Acetal-Derivate der Zucker und namentlich die Aceton-Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Konstitutionsermittlung. Auch für das Verständnis des Mechanismus der Mutarotation dürften unsere Befunde Beachtung verdienen: Während sich oben gezeigt hat, daß in einem Kohlenstoff-Fünf- oder -Sechsring zwei vicinale Hydroxylgruppen unter dem Einflusse verhältnismäßig milder Agenzien⁹⁾ ihre gegenseitige Lage wechseln können, findet die Mutarotationserscheinung bekanntlich ihre Erklärung in einer völlig analogen Umlagerung im Hydrofuran-Ring der Zucker. Im ersteren Falle ist unter den geschilderten experimentellen Verhältnissen die Möglichkeit einer intermediären Aufspaltung des C-Ringes wohl gänzlich ausgeschlossen; daraus ergibt sich dann aber, daß wir bei der gegenseitigen Umlagerung der α - und β -Formen der Monosaccharide gar keinen direkten Anlaß haben, eine Öffnung und Wiederschließung des Hydrofuran-Ringes (unter intermediärer Entstehung der Aldehyd- oder Keto-Form des Zuckers) als Zwischenphase der Reaktion anzusehen, wie man es öfters getan hat.

Beschreibung der Versuche.

Im Laufe meiner schon oben erwähnten Untersuchung über die Kinetik der Reaktion zwischen einigen Glykolen und Aceton habe ich eine Methode ausgearbeitet, die eine sehr genaue Bestimmung von Glykol und Aceton-Verbindung nebeneinander zuläßt. Eine ausführliche Beschreibung der ziemlich komplizierten Versuchstechnik möchte ich an dieser Stelle unterlassen; es sei nur mitgeteilt, daß die Trennung von Glykol und Aceton-Verbindung mittels Dampfdestillation durchgeführt wird¹⁰⁾. Durch quantitative Extraktion des Rückstandes mit Chloroform wird das Glykol gewonnen und nach Verdunsten des Chloroforms gewogen. Die übergegangene Aceton-Verbindung wird nach bestimmten Vorschriften quantitativ verseift und darauf das bei der Verseifung gebildete Glykol ebenfalls durch Extraktion gesammelt und gewogen. Bei den untenstehenden Versuchen ist die gleiche Arbeitsweise in Anwendung gebracht. Liegt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Glykol vor, so kann die Zusammensetzung desselben in der Weise bestimmt werden, daß man das *cis*-Isomere durch einen Überschuß von trockenem Aceton quantitativ in die Aceton-Verbindung überführt.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, daß während der Kondensation mit dem säurehaltigen Aceton keine Umlagerung stattfindet:

2,0 g eines 4,2%₀ *trans*-Diol enthaltenden Präparates von *cis*-Hydrinden-1,2-diol wurden aus 34 ccm Wasser umkrystallisiert. Dabei wurde die Fraktion I im Gewicht von 1,38 g und mit dem Schmp. 107° erhalten. Die Mutterlauge wurde im Vakuum bis auf die Hälfte ihres Volumens eingedunstet und dann stehengelassen. Es krystallisierte dabei eine Fraktion II im Gewicht von 0,18 g und mit dem Schmp. 104° heraus. Die restierende Mutterlauge ergab nach quantitativer Extraktion mit Chloroform 0,36 g einer Fraktion III.

⁹⁾ Die Einwirkung von 0,01-n. Schwefelsäure bei 100° genügt für eine ziemlich rasche Umlagerung (vergl. den experimentellen Teil).

¹⁰⁾ Auch die *cis*-Diole und sogar selbst die *trans*-Diole sind mit Wasserdampf ein wenig flüchtig. Sie werden aber völlig zurückgehalten, wenn man zwischen dem Dampfkolben und dem Kühler einen zweiten Kolben mit einer genügenden Menge reinen Wassers einschaltet.

0,37 g von Fraktion I, 0,18 g von Fraktion II und 0,358 g von Fraktion III wurden dann unter völlig gleichen Bedingungen mit Aceton kondensiert und in jedem Falle die Menge nicht umgesetzten Diols bestimmt. Gefunden in I 0,0030 g, in II 0,0029 g und in III 0,0570 g. Die Schmelzpunkte dieser Präparate schwankten zwischen 152° und 157°. Es liegt also *trans*-Diol vor¹¹⁾, das sich in den letzten Fraktionen angehäuft hat, und zwar in I 0,8%, in II 1,6% und in III 16%.

0,770 g von Fraktion I wurden nochmals aus 7 ccm Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene Diol erwies sich jetzt nach erneuter Kondensation mit Aceton als frei von *trans*-Diol.

Während der Kondensation selbst findet also keine Umlagerung statt. Diese tritt erst auf beim Kochen mit verdünnten Säuren:

0,2310 g reines *trans*-freies *cis*-Hydrinden-diol wurden 45 Min. mit 150 ccm 0,026-n. Schwefelsäure gekocht; dabei wurden 0,0154 g oder 6,7% *trans*-Diol vom Schmp. 157° gebildet.

Daß auch die umgekehrte Umlagerung möglich ist, beweist folgender Versuch:

0,1911 g reines, *cis*-freies *trans*-Hydrinden-diol wurden 1 Stde. mit 150 ccm 0,01-n. Schwefelsäure gekocht. Es wurden dabei gebildet 0,0140 g *cis*-Diol oder rund 7%¹²⁾. Daneben wurden abgesondert 0,1773 g (93%) *trans*-Diol vom Schmp. 157°.

Daß auch *cis*-Tetrahydronaphthalin-1,2-diol und *cis*-Tetrahydronaphthalin-2,3-diol beim Kochen mit verd. Säuren sich teilweise in die *trans*-Isomeren umlagern, geht aus der Tatsache hervor, daß die Diol-Präparate, die man bei der Verseifung der zugehörigen Aceton-Verbindungen in der Siedehitze erhält, immer *trans*-haltig sind. Die umgekehrte Umlagerung wurde für das 1,2-Diol nur qualitativ nachgewiesen. Mit dem 2,3-Diol wurde noch folgender Versuch angestellt:

10 g reines, *cis*-freies *trans*-Tetrahydronaphthalin-2,3-diol wurden mit 750 ccm 0,05-n. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Erhalten wurden 0,404 g *cis*-Diol oder 4%.

Ich habe bis jetzt noch nicht versucht, den Gleichgewichtszustand selbst zu erreichen. Voraussichtlich werden dabei Schwierigkeiten auftauchen, da bekanntlich die obigen Glykole durch Säuren in der Siedehitze unter Wasserabspaltung auch in die entsprechenden cyclischen Ketone übergeführt werden können. Diese Nebenreaktion dürfte bei verlängertem Kochen oder bei Vergrößerung der Säure-Konzentration die Untersuchung sehr erschweren. Beim Tetrahydronaphthalin-1,2-diol war diese Nebenreaktion bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 0,02-n. Schwefelsäure schon ein wenig zu merken. Die erhaltenen Resultate zeigen aber ohne Zweifel zur Genüge, daß ein Gleichgewicht existiert.

Delft, im März 1924.

¹¹⁾ Der Schmp. des reinen *trans*-Diols ist 158°, der des reinen *cis*-Diols 107°.

¹²⁾ Das gewogene *cis*-Diol ist natürlich, weil es durch Verseifung der Aceton-Verbindung mit kochender Säure erhalten wurde, wieder *trans*-haltig. Es zeigt dementsprechend ein Schmelzintervall, das schon unterhalb 100° beginnt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Toluol lag der Schmp. bei 104—105°.