

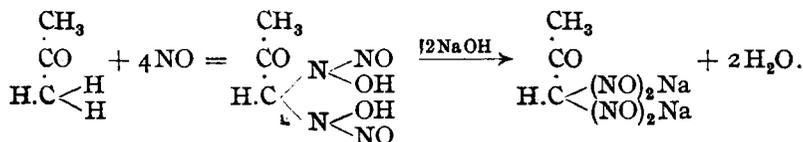
317. M. Stechow: Über die Einwirkung von Alkali auf Äthylalkohol und die „Stickoxyd-Reaktion“ von Wilhelm Traube.

(Eingegangen am 2. August 1924.)

Theoretischer Teil.

Bei Abbauversuchen am Catechin zog ich zur Entscheidung zwischen den Konstitutionsauffassungen der HHrn. K. Freudenberg¹⁾ und M. Nierenstein²⁾ die sogenannte „Stickoxyd-Reaktion“ von W. Traube³⁾ heran. Dabei machte ich die Beobachtung, daß, wenn man Catechin-tetramethyläther in Na- bzw. NaOH-haltigem Äthylalkohol löst und nach Verdrängung der Luft NO einleitet, sich beim Erwärmen Nadeln oder Blättchen von explosivem Charakter ausscheiden. Entweder also mußte das Catechin-derivat angegriffen sein — alkohol. Natronlauge allein greift nicht an —, oder aber es war eine neuartige Reaktion eingetreten, die sich mit Traubes Angaben über NO-Additionsprodukte offenbar nicht deckte. Es stellte sich jedoch alsbald heraus, daß die Reaktion auf einer Wechselwirkung zwischen dem Alkohol + Na + NO allein beruht, das Catechin dagegen gar keinen Anteil daran nimmt und deshalb aus der nachstehenden Untersuchung völlig fortbleibt. Dessen ungeachtet möchte ich doch Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg, in dessen spezielles Arbeitsgebiet die Untersuchung hart einzugreifen drohte, für sein überaus freundliches Entgegenkommen bezüglich Abgrenzung der Frage auch an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Zur Erklärung der Beobachtung sei an Traubes NO-Reaktion angeknüpft, die bekanntlich darin besteht, daß im allgemeinen alle diejenigen organischen Körper, die mit salpetriger Säure Isonitrosoverbindungen zu liefern vermögen, in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Aufnahme von NO über ein Zwischenprodukt die von ihrem Entdecker zuerst als Isonitramine bezeichneten, später als identisch mit den Nitroso-hydroxylaminen erkannten Körper geben. So geht z. B. beim Aceton die Reaktion folgendermaßen vor sich:

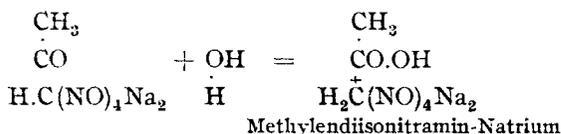


Diese primären Verbindungen sind jedoch sehr hygroskopisch und zerfallen durch Wasser schnell in die freie Säure und die Isonitraminsalze:

¹⁾ K. Freudenberg: Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, Berlin 1920. Ferner: K. Freudenberg, B. **53**, 1416 [1920]; K. Freudenberg, O. Böhme u. A. Beckendorff, B. **54**, 1204 [1921]; K. Freudenberg, O. Böhme u. L. Purrmann, B. **55**, 1734 [1922]; K. Freudenberg, B. **55**, 1938 [1922]; K. Freudenberg, L. Purrmann, B. **56**, 1185 [1923]; K. Freudenberg und E. Cohn, B. **56**, 2127 [1923]; K. Freudenberg, L. Orthner u. H. Fikentscher, A. **436**, 286.

²⁾ M. Nierenstein, Soc. **117**, 971 [1920], **117**, 1151 [1920], **119**, 164 [1921], **121**, 604 [1922]; ferner B. **55**, 3831 [1922], **56**, 1877 [1923]; A. **396**, 194 [1913].

³⁾ W. Traube, B. **27**, 1509, 3291 [1894], **28**, 1785, 2297 [1895], **29**, 670, 2729 [1896]; A. **300**, 81 [1898].



Letztere sind jedoch relativ beständig und eignen sich speziell in Form ihrer Erdalkali-, Blei- oder Silber-Verbindungen zur Analyse.

Reiner Äthylalkohol, frei von Acetaldehyd und Aceton, soll nach Traube bei Gegenwart von Alkali nicht oder nur in ganz geringem Maße mit NO reagieren. Im Gegensatz hierzu hatten ungefähr gleichzeitig Mac Donald und O. Masson⁴⁾ beobachtet, daß NO von alkohol. Natrium-äthylat-Lösung langsam, aber stetig absorbiert wird, und daß das ausfallende Salz nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Traube aus Aceton erhaltenen Methylen-diisonitramin-natrium identisch ist. Traube bestritt die Richtigkeit der Beobachtung mit dem Bemerkten, daß deren Alkohol aceton-haltig⁵⁾ gewesen sei, reiner Äthylalkohol dagegen eben nicht reagiere, womit die Diskussion beendet war.

Das Gegenteil von Traubes Ansicht ist, wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, der Fall: Äthylalkohol mit $\frac{1}{3}$ –5% Alkaligehalt liefert mit NO bis zu 50% d. Th. an auf die angewandte Menge Natrium berechnetem Methylen-diisonitramin-salz. Die Reaktion ist deshalb leider gar nicht geeignet, etwa an Körpern noch unbekannter oder zweifelhafter Konstitution zwecks Abbau und Konstitutionsermittlung verwendet zu werden, wie dies die HHrn. K. Heß und H. Fink⁶⁾ bei ihrem Abbau des Cuskygrins versucht haben; denn es ist keineswegs erwiesen, woher das C-Atom des von den Autoren erhaltenen Methylen-diisonitramin-natriums stammt, ob aus dem Cuskygrin oder dem Alkohol, und deshalb besagen alle weiteren Schlüsse aus der quantitativ aufgenommenen Menge NO für die neue Konstitutionsformel des Cuskygrins nichts. In bester Übereinstimmung hiermit steht denn auch der Befund der Autoren, daß das außer dem Methylen-diisonitramin-salz nach ihrer Auffassung zu erwartende Spaltstück des Cuskygrins nicht aufzufinden war, statt dessen nur solche Produkte, die ihre Entstehung einer Spaltung durch die alkohol. Lauge auch ohne NO verdanken, so daß hier zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen dürften: die Bildung des Methylen-diisonitramin-natriums aus Alkohol + Na + NO und die Spaltung des Cuskygrins durch das Alkali.

Beim Ansetzen einer Äthylat-Lösung ist es zunächst nicht ganz einerlei, ob man Na-Metall oder -Hydroxyd verwendet, insofern nicht, als bei der Auflösung des Metalls stets lokale Erwärmung eintritt, der zufolge weitere Umsetzungsprodukte außer der Äthylat-Bildung auftreten können, während durch das Hydroxyd neben Verunreinigungen stets ein Äquivalent Wasser mit in die Lösung gelangt, das wiederum andere Umsetzungen veranlaßt. Immer aber bilden sich, auch unter Stickstoff- oder Wasserstoff-Atmosphäre, also nicht zufolge einer Oxydation etwa durch den Luft-Sauerstoff, die bekannten braunen Harzsäuren⁷⁾, und zwar je länger um so mehr.

⁴⁾ Soc. 65, 944 [1894]. ⁵⁾ B. 27, 3291 [1894], 28, 1788 Anm. 2 [1895].

⁶⁾ B. 53, 781 ff. [1920].

⁷⁾ Tschirsch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig, II. Aufl., 1906. T. Ekekrantz, Über die Harzbildung aus aliphatischen Aldehyden bei der Einwirkung von Alkalihydroxyden, Upsala 1912. Berlin, Friedländer & Sohn, Sonderabdruck aus: Arkiv f. Kemi 4, No. 27 [1912].

Zusatz von Semicarbazid verhindert ihre Bildung, während vermutlich durch intermediär gebildetes Wasser unter Zerlegung des Semicarbazids ganz allmähliche Abscheidung von Natriumcarbonat eintritt, das gebildete NH_3 aber den Aldehyd vor weiterer Kondensation bewahrt. Neben dem stets beobachteten Acetaldehyd bilden sich unangenehm brenzlich riechende, hochsiedende Produkte, die sich als Phorone⁶⁾, vermutlich gemischt mit Mesityloxyd⁶⁾, also Kondensationsprodukte des Acetons, erkennen lassen, ferner ölige Tröpfchen, wahrscheinlich Mesitylen⁶⁾, und endlich essig-saures Salz.

Verwendet man nun an Stelle des H_2 oder N_2 Stickoxydgas, so tritt der Fall der „Stickoxyd-Reaktion“ ein. Während sich sonst ganz die gleichen Körper bilden, abgesehen von größerer Menge Essigsäure, tritt hier, unter allen Umständen bei gelindem Erwärmen, das Methylen-diisonitramin-natrium auf, auch bei Gegenwart von Semicarbazid. Die Menge ist direkt abhängig von der Menge an zugesetztem Alkali, da erneuter Zusatz erneute Abscheidung bewirkt. Die Gegenwart des anfänglich verwendeten Catechintetramethyläthers ist hierauf ohne merklichen Einfluß; es fällt lediglich auf, daß in seiner Gegenwart die Abscheidung des NO-Additionsproduktes eher in gut ausgebildeten Krystallen erfolgt als ohne ihn. Vielleicht wirkt Cuskygrin ähnlich.

Wie die „Stickoxyd-Reaktion“ zustande kommt, ist noch ungeklärt, doch weist einerseits die Bildung der Kondensationsprodukte, andererseits das Auftreten des Methylen-diisonitramin-salzes neben reichlich Essigsäure auf intermediäre Bildung von Aceton hin. Die beiden letzteren Produkte dürften durch Zerlegung vielleicht schon in der Reaktionslösung, jedenfalls aber durch nachherige Behandlung mit Wasser, aus einem Gebilde mit 3 C-Atomen entstehen, also einem Aceton-Derivat, so daß etwa die Anlagerung von Na-Äthylat an die Enolform des Acetaldehyds unter Bildung von Methyl-äthyl-keton nicht in Frage kommt. Auch konnte für die Meinung von H. J. Backer⁶⁾, daß bei der Reaktion Formaldehyd frei werde, keine Stütze erbracht werden. Interessant wäre daher die Untersuchung, wie andere Alkohole, etwa Methyl-, Propyl-, Amylakohol oder auch gemischt-aromatische Alkohole sich zu Alkali und Stickoxyd verhalten. Vielleicht würden sie neue Beiträge zur Aufklärung über die Zwischenprodukte liefern können.

Zusammenfassend können daher folgende Sätze aufgestellt werden:

1. Entgegen der bisherigen Annahme bildet sich bei der Einwirkung von NO auf eine alkohol. Lösung von Natriumäthylat oder Natronlauge in erheblicher Menge ein Methylen-diisonitramin-körper, der bei der Zerlegung durch Wasser mit dem von W. Traube aus NO und Aceton in Äthylalkohol bei Gegenwart von Alkali erhaltenen und durch Wasser zerlegten identisch und Methylen-diisonitramin-natrium ist.

2. Die Bildung des ausfallenden Salzes ist ganz von der Menge an zugegebenem Alkali, sowie von der Versuchsdauer abhängig, findet in der Lösung stets von neuem

⁶⁾ A. W. Hofmann, A. **71**, 129 [1849]; Lies-Bodart, A. **100**, 352 [1856]; Städler, A. **111**, 277 [1859]; R. Fittig, A. **110**, 32 [1859], **112**, 311 [1859], **141**, 132 [1867], **151**, 261 [1868]; A. Baeyer, A. **140**, 297 [1866]; R. Benedict, A. **162**, 303 [1872]; J. Kachler, A. **164**, 75 [1872]; W. Heintz, A. **174**, 133 [1874], **178**, 342 [1875], **187**, 250 [1877]; L. Claisen, A. **180**, 1 [1876]; A. Hantzsch, A. **222**, 21 [1884]; J. Bredt, A. **289**, 10 [1896], **299**, 160 [1898]; W. Kerp, A. **290**, 123 [1896]; W. Kerp u. F. Müller, A. **299**, 193 [1898].

⁶⁾ H. J. Backer, Die Nitramine und ihre Isomeren, Stuttgart 1912 (Herzsche Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge **18**, 441 [1912]).

statt und ist nicht etwa auf eine „Verunreinigung“ des Alkohols durch Aceton zurückzuführen.

3. Die Tatsache der Bildung des Methylen-diisonitramin-körpers durch Einwirkung von NO auf Äthylalkohol + Na (bzw. NaOH) allein macht die Reaktion ungeeignet, etwa an Körpern noch unbekannter Konstitution auf Grund der Bildung eben dieses Methylen-diisonitramin-natriums eine Konstitutionsermittlung wie bereits geschehen vornehmen zu wollen.

Beschreibung der Versuche.

a) Über die Einwirkung von Natrium bzw. Natriumhydroxyd auf Äthylalkohol.

Zur Erreichung eines hohen Reinheitsgrades des Äthylalkohols erwies sich nach Verwerfen der Methoden von Gari-Mantrand¹⁰⁾, Plücker¹¹⁾ und Waller¹²⁾ am zweckmäßigsten, den üblichen Alkohol I, der optisch leer und nicht vergällt ist, 6—8 Stdn. über Calciumspänen zu kochen; ein Viertel der Gesamtmenge wird beim Abdestillieren als Vorlauf, ein Viertel als Nachlauf verworfen und nur die mittlere Fraktion vom Sdp. 78.4° verwendet. Der Alkohol ist dann aldehyd-frei, Aceton läßt sich mit den üblichen Mitteln nicht mehr nachweisen. Zur Untersuchung gelangten je 50—250 ccm einer 2—5-proz. Auflösung von Natrium bzw. -Hydroxyd in so vorbehandeltem Alkohol. Zweckmäßiger ist die Anwendung von Natrium, weil das Hydroxyd Carbonat, Kieselsäure und 1 Äquivalent Wasser mit in die Lösung bringt, während es sich allerdings ohne Erwärmen auflöst. Um eventuelle Oxydationsvorgänge durch den Luft-Sauerstoff zu vermeiden, wurde zunächst unter H₂ bzw. N₂, peinlichst gereinigt und trocken, gearbeitet. Um einigermaßen erkennen zu können, welche Umsetzungsprodukte sich in einer solchen Lösung einstellen, muß diese mindestens 2—3 Wochen unter dem geringen Überdruck des Kippschen Apparates oder der Bombe auf dem Wasserbad unter Rückfluß leicht erwärmt werden. Schon nach einigen Stunden färbt sich auch der reinste Alkohol gelb, schließlich braun; Semicarbazid verhindert die Braunfärbung unter allmählicher Abscheidung von schneeweißem Na₂CO₃.

Zur Aufarbeitung trennt man in Destillat und trocknen Rest, doch ist hierbei kein Luftbad zu benutzen, da sonst stets Verkohlungen der Phorone eintritt. Neben etwas anfangs ständig beobachtetem Acetaldehyd sind im Enddestillat Aceton-Kondensationsprodukte isolierbar, die Träger des stets auftretenden üblen Geruchs; sie sieden bei 80—200° (760 mm): Phorone, wohl gemischt mit Mesityloxyd. Konz. Schwefelsäure erzeugt die typische blutrote Farbe. Mit 2-proz. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbad behandelt, verschwindet der üble Geruch ganz, während an seiner Stelle reiner Geruch nach Pfefferminze, gelegentlich auch nach Aceton auftritt.

Der trockene Rest, mit Wasserdampf behandelt, scheidet im Destillat ölige Tröpfchen ab. Sie riechen nicht, färben sich auch mit konz. Schwefelsäure nicht. Da sie kein Semicarbazon geben, muß auf ein höheres, keine Ketongruppe mehr enthaltendes Kondensationsprodukt geschlossen werden: vermutlich Mesitylen. Wohl aber läßt sich mit Salpeter-Schwefelsäure ein Nitroderivat herstellen, das aus Ligroin in farblosen Nadelchen erhalten wird. Die minimale Menge gestattet leider keine weitere Identifikation.

¹⁰⁾ C. r. **120**, 1063 [1895].

¹¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände **17**, 454.

¹²⁾ Ch. Z. **1890**, 23.

Der wäßrige Rückstand der Wasserdampf-Destillation, mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure angesäuert, zeigt im Destillat Essigsäure, während die Harzsäuren fest zusammengeballt zurückbleiben.

b) Über die Bildung von Methylen-diisonitramin-natrium bzw. -barium.

Ersetzt man N_2 oder H_2 durch Stickoxyd, das nach W. Traube dargestellt und gereinigt ist, so beginnt meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, stets bei gelindem Erwärmen, die Lösung sich alsbald zu trüben. Das Optimum liegt bei 1–2% Natriumgehalt, während die Hauptmenge des Additionsproduktes sich innerhalb der ersten 2–3 Tage abscheidet. Die Reaktion klingt dann schnell ab und ist praktisch nach 14 Tagen beendet; die Lösung ist nur mehr schwach alkalisch, das Alkali also verbraucht. Filtriert man unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln ab und setzt neues Alkali zu, so beginnt die Abscheidung von neuem, so daß man beliebig viel Material erzeugen kann. Der anfänglich zugesetzte Catechin-tetramethyläther bleibt teils in der Lösung, teils geht er in die Krystallmasse. Er konnte trotz wochenlanger Behandlung quantitativ zurückgewonnen werden. Allerdings schied sich das Additionsprodukt in seiner Gegenwart meist in Blättchen ab, gelegentlich auch in schön ausgebildeten Prismen. Nimmt man eine höher-, etwa 5-proz. Lösung und schüttelt des öfteren, so kann schon am nächsten Tag die Lösung gelatiniert sein. Niedriger-prozentige Lösungen zeigen die Erscheinung nicht. In verstärktem Maße mag vielleicht das von K. Heß und H. Fink verwendete Cuskygrin diese Erscheinungen begünstigen.

Eine Analyse des abfiltrierten Ausscheidungsproduktes ist zwecklos, da es sich mit Alkoholat, Acetat und Harzen vergesellschaftet findet. Zur Isolierung des NO-Additionsproduktes ist es zweckmäßig, gleich das Ba-Salz herzustellen, da sich das Na-Salz weniger eignet. Man löst deshalb die Krystallmasse gleich in viel Wasser (bei 200 ccm Alkohol 1–2 l Wasser) auf, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt in der Hitze überschüssige $BaCl_2$ -Lösung zu.

Nur Harzsäuren werden teilweise ausgefällt, während aus dem heißen Filtrat sich am nächsten Tag prächtige, aber noch unreine Nadeln des Methylen-diisonitraminbariums abgeschieden haben. Bei der Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisieren bis zur Farblosigkeit der letzten Mutterlauge wird das Material körnig und enthält etwa 2 Mol Krystallwasser, die Nadeln 3 Mol. Nach Eigenschaften und Zusammensetzung des bis 150° getr. Salzes liegt das Methylenderivat vor:

	Äthyliden-diisonitramin-barium $H_4C_2(NO)_4Ba$	Methylen-diisonitramin-barium $H_2C(NO)_4Ba$	
	Ber.	Ber.	Gef.
C	8.4 %	4.42 %	4.66 %
H	1.41 %	0.74 %	1.05 %
Ba	48.13 %	50.6 %	50.8 %

Die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn cand. chem. Kurt Berger am hiesigen Institut. Ausschlaggebend ist die Menge Kohlenstoff. Im übrigen finden sich die gleichen Produkte wie unter a).

Leipzig, Chem. Laboratorium d. Universität.