

29. Géza Zemplén: Über das freie, kristallisierte Nitril der Glykonsäure.

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

Von den freien Nitrilen der Zuckergruppe ist bisher nur ein einziges bekannt. Es ist interessant, daß Kiliani¹⁾, unmittelbar als er die Konstitution der Fructose experimentell begründen wollte, gleich bei seinen ersten Versuchen, durch Zusammenbringen von Fructose-Sirup mit mäßig konzentrierten Cyanwasserstoff-Lösungen ein schön kristallisierendes Nitril der Fructose-carbonsäure isolieren konnte. Er selbst stellte dann ähnliche Versuche mit *d*-Glykose²⁾ bzw. *l*-Arabinose³⁾ an, konnte hierbei aber immer nur hydrolytische Umwandlungsprodukte des als Zwischenstufe anzunehmenden Nitrils gewinnen: bei der Glykose das α -Glykohepton-säure-lacton, bei der *l*-Arabinose das *l*-Mannonsäure-amid.

Nach den bahnbrechenden Arbeiten von Kiliani unternahm Emil Fischer mit Erfolg den synthetischen Ausbau der Monosaccharide. Er gelangte von der *d*-Glykose aus durch systematische Benutzung der Cyanhydrin-Reaktion bis zur Glykononose; aus Galaktose und Mannose stellte er ebenfalls die entsprechenden Derivate der Monosen mit einer höheren Zahl von Kohlenstoff-Atomen dar. Obwohl ihn der Weg hierbei stets über die Nitrile der Zucker führte, hat er doch kein einziges dieser Nitrile isoliert. Unlängst arbeitete nun Philippe⁴⁾ nochmals die Synthese der Zucker mit mehreren Kohlenstoff-Atomen aus *d*-Glykose nach und gelangte zu dem Zucker mit 10 Kohlenstoff-Atomen ebenfalls, ohne einem Nitril in kristallisierter Form zu begegnen. Nach alledem ist klar, daß es die meisten Forscher in der Kohlenhydrat-Gruppe kaum für möglich hielten, ein Nitril der Aldosen in freiem Zustand zu fassen, da diese Körper voraussichtlich so empfindlich sein sollten, daß sie sofort nach ihrer Bildung einer hydrolytischen Spaltung oder einem Abbau anheimfallen müßten.

Andererseits ist es bekannt, daß man, von den Oximen der Zucker ausgehend, bei der Acetylierung derselben ganz beständige acetylierte Nitrile erhalten kann⁵⁾. Will man aber diese Nitrile verseifen, so tritt ebenfalls entweder Abbau oder Hydrolyse zu Amid bzw. Oxy-säure ein, so daß auch auf diesem Wege die freien Nitrile nicht zu gewinnen waren.

Als ich mich mit dem Abbau der acetylierten Nitrile längere Zeit befaßt hatte, beobachtete ich, daß man durch Verseifen der acetylierten Nitrile in saurer Lösung eine wäßrig-alkoholische Lösung der Nitrile gewinnen kann, die bis 92% des ursprünglichen acetylierten Nitrils in freier Form enthält, und daß diese Lösungen tagelang beständig sind, ohne ihren Nitril-Gehalt zu verlieren. Eine solche Lösung wurde gerade daraufhin untersucht, in welchem Maßstabe sie beim Stehen ihren Nitril-Gehalt einbüßte, als

¹⁾ H. Kiliani, B. **18**, 3066 [1885]. ²⁾ H. Kiliani, B. **19**, 770 [1886].

³⁾ H. Kiliani, B. **19**, 3029 [1886].

⁴⁾ L. H. Philippe, Ann. Chim. Phys. [8] **26**, 289 [1912]; Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1774 [1911].

⁵⁾ A. Wohl, B. **26**, 730 [1893].

nach etwa 10 Tagen in der Lösung eine schöne Krystallisation zu beobachten war. Die nähere Untersuchung zeigte, daß die Krystalle das freie Glykonsäurenitril waren.

Auf Grund dieser Beobachtung unternahm ich die präparative Herstellung des freien Nitrils. Sie gelang nicht ohne weiteres. Es ist eigentümlich, daß es niemals möglich war, aus demjenigen Reaktionsprodukt, welches, wie analytisch nachgewiesen wurde, die größten Mengen an freiem Nitril enthielt, das krystallisierte Nitril abzuscheiden. Wenn man dagegen das Erwärmen auf dem Wasserbade solange fortsetzte, bis rund die Hälfte des Nitrils durch Hydrolyse in glykonsaures Ammonium übergeführt war, dann konnte man die andere Hälfte des noch vorhandenen Nitrils ohne besondere Schwierigkeit isolieren. Vermutlich werden die letzten Acetyl-Reste nur unter Bedingungen abgespalten, die eine weitere Hydrolyse des Nitrils schon stark begünstigen.

Das freie Glykonsäurenitril ist eine der schönsten Substanzen in der Zucker-Reihe. In reinem Zustand läßt sie sich längere Zeit ohne merkliche Zersetzung aufbewahren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Glykonsäurenitrils.

Die besten Resultate werden, wie folgt, erhalten: 10 g Pentaacetyl-glykonsäurenitril werden in 20 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Zu der kochenden Lösung setzt man tropfenweise 6 ccm 10-proz. Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch wiegt jetzt 33 g. Nach rund 20 Min. ist eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löslich geworden. Man erwärmt dann weiter (im ganzen 45 Min.), wobei die Flüssigkeit auf 20 g eindunstet. Der dicke Sirup wird mit 4–5 ccm absol. Alkohol versetzt und mit einem Glasstabe durchgerührt. Hierbei beginnt bald eine kräftige Krystallisation, die durch Abkühlen mit Eis vervollständigt wird. Nach etwa 2-stdg. Stehen wird scharf abgesaugt. Trocknet man dieses Produkt, so schmilzt es unscharf gegen 145° und enthält noch etwas Sulfat. Man löst es, ohne zu trocknen, in etwa 30–35 ccm heißem absol. Alkohol, filtriert und läßt ruhig stehen. Beim Erkalten scheiden sich silberglänzende, farblose Plättchen des Nitrils aus. Sie werden bei 40° getrocknet. Erhalten 1.6 g. Die erste Mutterlauge wird mit 20 ccm Äther versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird scharf abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man noch 0.4, insgesamt also 2 g, Reinprodukt. Das sind 45% der Theorie.

21.310 mg Sbst.: 31.820 mg CO₂, 12.190 mg H₂O. — 7.500 mg Sbst.: 0.555 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1500 g Sbst.: 10.7 ccm N (21.5°, 744.5 mm).

C₆H₁₁O₅N (177.13). Ber. C 40.67, H 6.26, N 7.91. Gef. C 40.74, H 6.41, N 8.02, 7.93.

Eine Nitril-Bestimmung mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung⁶⁾ ergab 14.12% CN, statt 14.67% der Theorie.

Optische Bestimmung in wäßriger Lösung:

$$[\alpha]_D^{21} = +0.29^{\circ} \times 15.4332 / 1.0127 \times 0.5004 = +8.8^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Die Substanz bildet seidenglänzende, farblose Plättchen, die beim Erhitzen in der Capillare gegen 115–120° unt. Zers. schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Äthylalkohol.

⁶⁾ Dieses Verfahren liefert durchweg etwas zu niedrige Werte.

Von Pyridin wird das Nitril aufgenommen, weniger von Aceton; Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol sind keine Lösungsmittel für die Substanz.

Wird das Nitril mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade acetyliert, so gewinnt man nach dem Eingießen in Wasser ein rasch krystallisierendes Produkt, das, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Pentaacetyl-glykonsäure-nitril (Schmp. 84,5⁰) erweist.

Das Nitril wird schon durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu glykon-saurem Ammonium verseift.

Hrn. Ing.-Chemiker Dionys Kiss spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

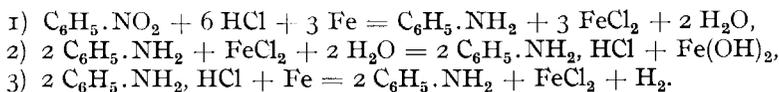
Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

30. Robert E. Lyons und Lee T. Smith: Die Reduktion von Nitroverbindungen mit Eisen und löslichen Chloriden.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Indiana.]

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Beauchamp¹⁾ hat 1854 gefunden, daß Nitrokörper bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure die entsprechenden Amine liefern. Perkin²⁾, der 1856 das Mauve entdeckte, schuf hierdurch Nachfrage nach Anilin und eröffnete damit den Weg für die technische Herstellung dieser Base. In der Praxis verwendete man statt der Essigsäure die billigere Salzsäure. Bald hernach wurde dann die interessante Tatsache aufgefunden, daß man mit weit geringeren als den theoretisch erforderlichen Mengen dieser Säure ebenfalls die Reaktion bis zu Ende führen kann. Muspratt³⁾ war der erste, der eine Erklärung für diese Beobachtung durch Aufstellung der folgenden Gleichungen gab:



Später folgten dann von Witt⁴⁾, Wohl⁵⁾, Raikow⁶⁾ und anderen weitere Deutungen der Reaktionsfolge zwischen Nitro-benzol, Eisen und Salzsäure, welche auf experimentellem Wege die zuerst von Muspratt gegebene Erklärung bestätigten. Als Gesamtergebnis ist anzusehen, daß man Nitro-benzol mit Eisen und $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{60}$ des theoretisch erforderlichen Betrages an Salzsäure reduzieren kann, da das bei der Reaktion primär entstehende Eisen(II)-chlorid ebenfalls als Reduktionsmittel wirkt.

¹⁾ Jahresber. Chem. **7**, 660 [1854].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **14**, 232; Engl. Patent vom 26. August 1856.

³⁾ Handbuch d. Techn. Chemie, S. 942 [1888].

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **6**, 594 [1881]; **C. 58**, 236 [1887].

⁵⁾ **B. 27**, 1432, 1815 [1894]; vergl. a. Wohl-Meyer in Weyls Organ. Chemie, Bd. II [1911].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **29**, 196, 239 [1916].