

5. Natriumchlorid besitzt nur etwa 84% von der Wirksamkeit des Eisenchlorids unter gleichen Bedingungen.

6. *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure werden von Eisen bei Gegenwart der beiden genannten Salze weit leichter reduziert als Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol und *m*-Dinitro-benzol. Pikrinsäure wird (vergl. Vers. 8 der Tab. XIII) auch vom Eisen allein reduziert.

7. Ein in *p*-Stellung stehendes Hydroxyl verringert die Widerstandsfähigkeit der Nitrogruppe gegen den Angriff des Reduktionsmittels sehr bedeutend.

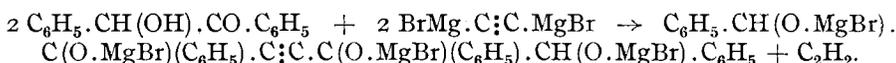
Bloomington (Indiana, U. S. A.), September 1926.

31. J. Salkind und E. Komarowskaja: Über einen Erythrit der Acetylen-Reihe.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Bis jetzt war kein einziger Erythrit der Acetylen-Reihe bekannt. Nur das Dioxyd eines solchen Erythrits, $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, konnte von Lespieau¹⁾ auf ziemlich umständlichem Wege gewonnen werden. Da dem einen von uns für seine Arbeiten unter sich möglichst verschiedene Acetylen-Derivate erwünscht waren, haben wir auch Versuche zur Darstellung von Tetraoxyverbindungen der Acetylen-Reihe angestellt. Zu diesem Zweck ließen wir Di-brommagnesyl-acetylen auf Keton-alkohole einwirken. Bis jetzt sind die Versuche mit Benzoin abgeschlossen, die auch zu dem gewünschten Resultat geführt haben.

Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung:



Nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit angesäuertem Wasser konnte der erwartete Erythrit, das $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -Tetraphenyl- $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -tetraoxy- γ -hexin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \equiv \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in einer Ausbeute bis zu 63% d. Th. gewonnen werden.

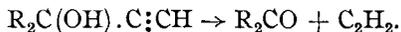
Diese Verbindung stellt ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 218—219° dar, wenig löslich in Aceton, Essigester oder heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure. 100 ccm der siedenden alkohol. Lösung scheiden beim Erkalten etwa 0.3 g Krystalle aus. Der Erythrit läßt sich nur schwer acetylieren. Beim langen Kochen mit Essigsäure-anhydrid und einem Stückchen Natriumacetat konnte nur das Triacetylderivat erhalten werden. Brom wird nur sehr langsam addiert. Beim Erwärmen mit einer Brom-Chloroform-Lösung färbt sich das Gemisch tief rot unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Zum Beweise der angenommenen Strukturformel wurde der Erythrit mit Ätzkali erhitzt. A. Faworski hat nämlich festgestellt²⁾, daß Acetylen-

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 1367.

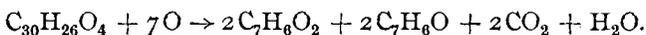
²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 647.

alkohole beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Acetylen und Aldehyd bzw. Keton zerfallen:



Unser Erythrit bleibt beim Erwärmen mit Kalilauge (10-, 20- oder 30-proz.) unverändert. Wenn man aber die Substanz mit festem Ätzkali erwärmt, tritt schon bei 100° Zersetzung ein, wobei Bildung von Acetylen nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und angesäuert; hierbei wurde Benzoesäure in einer Ausbeute bis zu 40% d. Th., die wohl infolge Zersetzung von Benzoin durch das Ätzkali entstanden war³⁾, gewonnen.

Bei der Oxydation des Erythrits mit Permanganat in Aceton-Lösung wurden Kohlensäure, Benzaldehyd und Benzoesäure erhalten. Die Oxydation verläuft also nach der Gleichung:



Die erwartete Dioxysäure, $C_6H_5.CH(OH).C(OH)(C_6H_5).COOH$, scheint leichter als der Erythrit oxydierbar zu sein und konnte deswegen nicht isoliert werden.

Alle diese Reaktionen bestätigen, daß die erhaltene Verbindung in der Tat das erwartete Tetraoxy-acetylen-Derivat ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Erythrits.

Da Benzoin in Äther nur wenig löslich ist, wurde es als fein zerriebenes Pulver zur Acetylen-magnesium-Verbindung allmählich unter Kühlung mit Wasser und fortwährendem Rühren zugegeben und das Gemisch 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die Magnesiumverbindung mit Eiswasser, dem die berechnete Menge Schwefelsäure hinzugefügt war, vorsichtig zersetzt. Dabei scheidet sich eine weiße, feste Masse ab, die weder in Wasser, noch in Äther löslich ist. Die ätherische Schicht enthält nur etwas unverändertes Benzoin. Das Produkt wurde abgesaugt, zur Entfernung des Benzoin 1–2-mal mit Alkohol ausgekocht und dann im Soxhlet-Apparat mit Alkohol behandelt. Dabei scheidet sich das Produkt aus der alkohol. Mutterlauge als völlig reines, krystallinisches Pulver ab, das bei 218–219° schmilzt.

0.1231 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1294 g Sbst. in 3.1379 g Campher: Depr. 3.7°. — 0.1023 g Sbst. in 2.5937 g Campher: Depr. 3.5°.

$C_{30}H_{26}O_4$. Ber. C 79.96, H 5.82, Mol.-Gew. 450.2.
Gef. „ 79.60, 80.17, „ 5.95, 5.75, „ 446, 450.8.

Acetylierung: 1 g Substanz wurde mit 3 g Essigsäure-anhydrid und 0.3 g geschmolzenem Natriumacetat 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Es resultierte ein gelbliches Öl, das bald erstarrte. Das Produkt wurde mit Wasser und verd. Soda-Lösung ausgewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 83–85°. Ausbeute 50% d. Th. Dieselben Resultate wurden auch beim 5- bzw. 6-stdg. Kochen erhalten. Die Analyse deutet auf ein Triacetyl-derivat:

³⁾ Beilstein, III. Aufl., III, 222.

0.1062 g Sbst.: 0.2927 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₉H₉O₇. Ber. C 74.97, H 5.60. Gef. C 75.17, 75.08, II 6.13, 6.04.

Die Verseifung dieses Produktes mit 10-proz. alkohol. Kalilauge lieferte den Erythrit zurück (Ausbeute 78% der Theorie).

Zersetzung durch Ätzkali: 0.5 g Erythrit wurden mit 2 g Ätzkali vermischt und auf einem Ölbad langsam erwärmt. Bei 100° nimmt die Substanz eine gelbe Färbung an und beginnt, sich zu zersetzen. Die Temperatur wurde bis zum Ende der Reaktion auf 200° erhöht. Es entwich ein Gas, das in eine ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung eingeleitet wurde und dort den für Acetylen charakteristischen roten Niederschlag von Acetylen-kupfer bildete. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand in Wasser gelöst und angesäuert: es fielen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich als Benzoesäure erwiesen (Schmp. 121°, Mischprobe).

Oxydation: 6.5 g Erythrit wurden in Aceton mit 1.6 g Kaliumpermanganat in 160 ccm Aceton vorsichtig unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren in etwa 6 Stdn. oxydiert. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert, das zurückgebliebene gelbliche Öl, das stark nach Benzaldehyd roch, mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Die Destillation des Äther-Auszuges ergab 1.7 g Benzaldehyd. Das Mangansuperoxyd wurde mit Wasser ausgekocht und in verd. Salzsäure aufgelöst; es blieben 3.85 g unveränderter Erythrit (Schmp. 218°, Mischprobe) zurück. Die wäßrige Lösung wurde angesäuert (Entwicklung von Kohlensäure) und mit Wasserdampf destilliert. Sowohl in den flüchtigen Säuren (I) als auch im Rückstande (II) konnte nur Benzoesäure aufgefunden werden. Sie wurde durch die Analysen der Silbersalze identifiziert:

I. 0.1736 g Sbst.: 0.0825 g Ag. — II. 0.0861 g Sbst.: 0.0408 g Ag.

C₇H₅O₂Ag. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag I 47.52, II 47.38.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts, 27. November 1926.

32. Heinrich Rheinboldt: Eine einfache Reaktion auf Sulfhydrylgruppen¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Im November-Heft 1926 der „Berichte“ beschreibt H. Lecher²⁾ die Verwendung von Äthyl- oder Amylnitrit „als Reagenzien auf Mercaptane, deren Anwesenheit sich durch das Auftreten einer Rotfärbung verrät“. Nachstehend sei eine Farbreaktion auf Sulfhydrylgruppen mitgeteilt, deren wir uns seit langem bedienen, die den Vorzug der Einfachheit (übliche Reagenzien) besitzt und mindestens so empfindlich ist wie die von Lecher empfohlene Reaktion. Sie beruht auf der Bildung der intensiv gefärbten Nitrosylmercaptide durch naszierende salpetrige

¹⁾ Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 29. Nov. 1926.

²⁾ H. Lecher und W. Siefken, B. 59, 2597, 2600 [1926].