

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].

Säure³⁾. Auch bei dieser Reaktion tritt der in unserer ersten Mitteilung⁴⁾ angegebene Unterschied im Verhalten primärer und sekundärer aliphatischer Mercaptane gegenüber tertiären oder aromatischen Mercaptanen deutlich zutage. Erstere geben eine einfarbig rote, letztere zweifarbig rot-grüne Lösungen⁵⁾; bei der Reaktion tritt die grüne Farbe zuerst auf. In stark verdünnten Lösungen der Mercaptane erhält man bei ersteren eine hellrote, bei letzteren eine schwach grüne Färbung⁶⁾. Die Reaktion gestattet also zugleich die Unterscheidung primärer und sekundärer von tertiären oder aromatischen Mercaptanen. ThioI-säuren, R.CO.SH, reagieren entsprechend den tertiären Mercaptanen⁷⁾, Rhodanwasserstoff gibt eine rote Färbung. Die Reaktion eignet sich vorzüglich für Vorlesungszwecke.

Ausführung der Reaktion: In ein Reagensglas gibt man etwas festes Natriumnitrit, überschichtet mit der Lösung des zu prüfenden Stoffes in Äther, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder anderen Lösungsmitteln und läßt durch vorsichtige Zugabe von verd. Schwefelsäure unter Schütteln einen raschen Gasstrom durch die Lösung perlen. Hat man eine Eisessig-Lösung zu prüfen, so wirft man vorsichtig Natriumnitrit-Kryställchen ein. Die Färbungen treten sofort auf.

Ist der zu untersuchende Stoff oder seine Lösung in Alkohol löslich, so führt man die Reaktion am elegantesten folgendermaßen aus: In einem Reagensglas löst man etwas Natriumnitrit in wenig Wasser, gibt Alkohol und ev. noch etwas Wasser hinzu bis zur klaren homogenen Lösung und dann den zu prüfenden Stoff oder seine Lösung. Versetzt man darauf mit Eisessig, so tritt die Farbreaktion allmählich zutage. In dieser Form eignet sich die Reaktion am besten als Vorlesungsversuch. Bei konzentrierteren Lösungen sind die Färbungen tagelang haltbar. Bei extrem verdünnten Lösungen muß jedoch wegen der schneller verblassenden schwachen Färbungen die Reaktion nach der ersten Form ausgeführt werden.

Empfindlichkeit der Reaktion: Um die Empfindlichkeit der Reaktion kennen zu lernen, wurden stark verdünnte, ätherische Lösungen verschiedener Mercaptane nach dem erstbeschriebenen Verfahren mit festem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure untersucht. Von den angegebenen Verdünnungen wurden jeweils 20 ccm verwendet, und die auftretende Färbung in Reagierzylindern von 2 cm Durchmesser in der Durchsicht beobachtet.

³⁾ D. Vorländer und E. Mittag, B. **52**, 422 [1919]; ältere Beobachtungen bei Löwig, Pogg. Ann. **47**, 153 (C. **1839**, 444); Herm. Kopp, A. **35**, 343 [1840]; C. Vogt, A. **119**, 142 [1861].

⁴⁾ H. Rheinboldt, B. **59**, 1311 [1926]; C. **1926**, II 373.

⁵⁾ Konzentriertere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht prachtvoll rot, der Meniscus dagegen grasgrün. Beim Schütteln erscheint die Lösung im oberen Teil grün, beim Verdünnen wird sie grün. Die Erscheinung wird verursacht dadurch, daß der Absorptionskoeffizient im Rot größer ist als im Grün, bei abnehmender Schichtdicke oder Konzentration verbreitert sich der grüne Streif schneller als der rote. Derartige Stoffe oder Lösungen werden am einfachsten als „zweifärbig“ oder „doppelfärbig“ bezeichnet. Vergl. A. Pflüger, Physikal. Ztschr. **4**, 520 [1903].

⁶⁾ Bei Beobachtung im Tageslicht; bei künstlicher Beleuchtung kann die Lösung rot aussehen.

⁷⁾ Mit der Untersuchung der Reaktionsprodukte sind wir beschäftigt.

1. Äthylmercaptan. Stammlösung (Stlg.): 0.2 ccm frisch destilliertes Mercaptan in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. = deutlich rot. — 5 ccm Stlg. + 15 ccm Äther = deutlich rosa. — 5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = schwach rosa. — 5 ccm Stlg. + 70 ccm Äther = ganz schwach rötlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 40 ccm Äther + 5 ccm Äthylnitrit = ganz schwach rötlich.

2. Thio-phenol: Stammlösung: 0.2 ccm Thio-phenol in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = deutlich grün. — 5 ccm Stlg. + 95 ccm Äther = hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 145 ccm Äther = schwach grün. — 5 ccm Stlg. + 195 ccm Äther = grünlich. — 5 ccm Stlg. + 245 ccm Äther = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:25000).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 85 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = schwach hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 175 ccm Äther + 20 ccm Äthylnitrit = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

3. Triphenyl-thiocarbinol: Stammlösung: 0.1 g Thio-carbinol in 100 ccm Äther.

10 ccm Stlg. + 10 ccm Äther = deutlich grün. — 10 ccm Stlg. + 40 ccm Äther = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 65 ccm Äther = schwach grünlich; Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Aus konzentrierteren Lösungen krystallisiert das Triphenylmethyl-thionitrit aus.

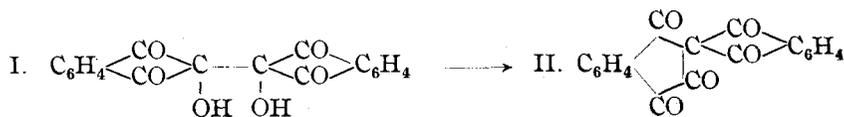
Lechers Reaktion: 10 ccm Stlg. + 35 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 57 ccm Äther + 8 ccm Äthylnitrit = schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

Bonn, 1. Dezember 1926.

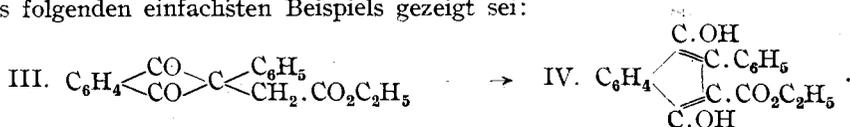
33. Dan Radulescu und Gh. Gheorghiu: Über glatt verlaufende Ring-Erweiterungen von Indandion- zu Dioxy- naphthalin-Derivaten. (Erste Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. November 1926.)

Die äußerst glatt verlaufende Ring-Erweiterung des Bis-diketohydrindens zu Iso-äthindiphthalid (Naphthacenchinon-hydrochinon)¹⁾, und die Umwandlung des Dioxy-bis-diketohydrindens (I) in 1.3.4-Triketo-tetralin-indandion-2.2-spiran (II)²⁾ stehen nicht vereinzelt da und sind nicht auf die



mit sog. „negativen“ Gruppen überladenen Verbindungen des Indandions beschränkt. Sie sind ebenso glatt und leicht bei manchen anderen einfacheren Abkömmlingen des 1.3-Indandions durchführbar, wie zuerst an der Hand des folgenden einfachsten Beispiels gezeigt sei:



¹⁾ Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272; Gabriel und Colman, B. **33**, 446 [1900] und a. a. O.

²⁾ Dan Radulescu, Bull. Soc. sc. Cluj **1**, 360 [1922]; C. **1923**, III 1081.