

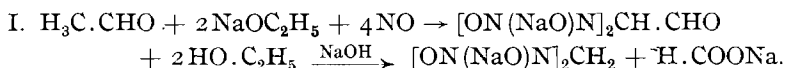
### 369. Heinrich Wieland: Über das Verhalten von Alkoholat-Lösungen gegen Stickoxyd (mitbearbeitet von J. J. Chavan und F. Klages).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1928.)

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Natriumäthylat-Lösung erhielten Mac Donald und Masson<sup>1)</sup> das von W. Traube entdeckte Methylen-di-isonitramin-natrium  $H_2C[N(ONa).NO]_2$ . W. Traube<sup>2)</sup> führte diese Reaktion, die er als charakteristisch für Ketone und allgemein für Verbindungen mit aktiver Methyl- oder Methylengruppe erkannt hatte, auf eine Verunreinigung des verwendeten Alkohols durch Aceton zurück. Dreißig Jahre später hat M. Stechow<sup>3)</sup> die Reaktion erneut angegriffen, veranlaßt durch die Frage, ob die Traubesche Stickoxyd-Reaktion geeignet sei, Ketone mit den Gruppen  $CO.CH_3$  kenntlich zu machen. Er verneint das für das Arbeiten in äthylalkoholisch-alkalischer Lösung, da nach seinen Beobachtungen die Umsetzung von NO mit dem leeren alkoholischen Lösungsmittel unter Bildung von Di-isonitramin-Salz so rasch verlaufe daß eine Entscheidung über dessen Herkunft nicht möglich sei. Die Entstehung von Di-isonitramin-Salz führt Stechow ebenso wie Traube auf Aceton zurück, das sich in einer Alkoholat-Lösung — selbst bei Ausschluß von Sauerstoff! — bilden soll. W. Traube schließt sich in chemischer Hinsicht diesem Erklärungsversuch an<sup>4)</sup>.

Daß mit ihm das Verständnis der einfachen Reaktion nicht erreicht ist, war mir schon vor 4 Jahren klar. Wie soll aus Äthylat Aceton entstehen unter den Bedingungen, die für den Prozeß gültig sind? Stechow erhitzt seine Äthylat-Lösungen 2—3 Wochen lang am Rückflußkühler unter  $H_2$  oder  $N_2$ , „um einigermaßen erkennen zu können, welche Umsetzungsprodukte sich in einer solchen Lösung einstellen“. Bei der Aufarbeitung findet er „Aceton-Kondensationsprodukte“ vom Schmp. 80—200°: „Phorone, wohl gemischt mit Mesityloxyd“. Keine einheitliche Substanz, keine Analyse, keine quantitative Angabe. Für das intermediäre Auftreten von Aceton liegt auch nicht der Schatten eines Beweises vor. Es ist auch durchaus nicht einzusehen, wie Alkohol in Aceton übergehen sollte. Die in Frage stehende Reaktion, die wir untersucht haben, geht viel übersichtlicher und einfacher vor sich und ist insofern interessant, als man sie mit der Chloroform-, Jodoform- und auch mit der Fulminat-Reaktion des Äthylalkohols vergleichen kann. Die Bildung des Di-isonitramin-Salzes vollzieht sich nämlich aus der Stufe des Acetaldehyds, der analog dem Aceton im Sinne folgender Gleichung mit NO und  $NaOC_2H_5$  reagiert:



Es wird also bei der Stickoxyd-Reaktion nicht Acetat, wie Stechow meint, sondern Formiat gebildet. Der Acetaldehyd kommt dadurch zustande, daß Äthylalkohol bei Gegenwart von Alkali durch Stickoxyd

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **65**, 244 [1894].

<sup>2)</sup> B. **27**, 3291 [1894].

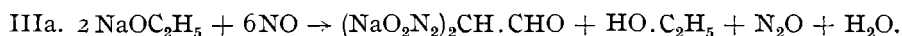
<sup>3)</sup> B. **57**, 1611 [1924].

<sup>4)</sup> B. **57**, 2063 [1924].

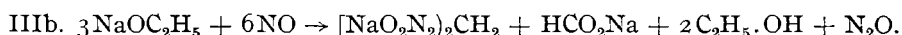
dehydriert wird. Dabei entsteht Stickoxydul, nicht wie man eigentlich erwarten sollte, Hyponitrit. Wenigstens ließ sich dieses Salz nicht isolieren.



Addiert man Gleichung I und II, so kommt man zu folgendem Ausdruck III für die Gesamtreaktion:



Das in der Reaktion auftretende Wasser bzw. NaOH bewirkt die Hydrolyse des Formyl-di-isonitramin-Salzes, sodaß man exakter zu formulieren hat:



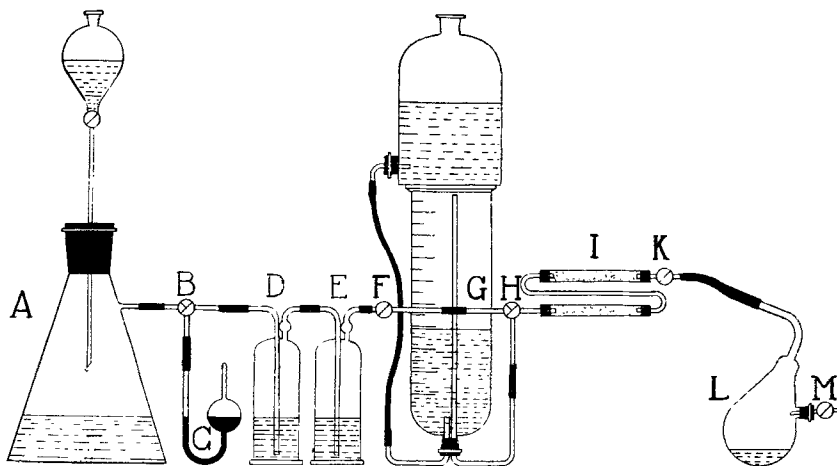
Unsere Versuche wurden in einer Schüttelbirne ausgeführt, die mit einem graduierten Gasbehälter in Verbindung stand. So ließ sich die Geschwindigkeit der Stickoxyd-Aufnahme verfolgen, gleichzeitig konnte das Verhältnis zwischen absorbiertem Gas und ausgeschiedenem Salz bestimmt werden. Die Aufnahme des Stickoxyds erfolgte bei etwa 20° ziemlich rasch: 100 ccm einer 10-proz. KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lösung nahmen in den ersten vier Stunden pro Stunde nahezu 1 Liter NO auf. Dann verlangsamte sich die Reaktion, obwohl das benutzte Stickoxyd auf Grund der Analyse frei von Stickstoff war. Evakuierte man jetzt das Schüttelgefäß und brachte die Lösung dann von neuem mit NO in Umsetzung, so stellte sich nahezu der frühere Umsatz wieder her. Die Hemmung rührt von dem bei der Reaktion gebildeten Stickoxydul her, das die Konzentration des reagierenden Gases fortlaufend vermindert. Die Abtrennung der Ameisensäure vom Di-isonitramin-Salz bereitete einige Schwierigkeiten, die aber schließlich überwunden wurden.

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch die Dehydrierung des Äthylalkohols bestimmt, die die Hauptreaktion darstellt; die Bildung des Isonitramin-Salzes kommt erst in zweiter Linie. Benzylalkohol wird bei Gegenwart von Benzylat viel rascher dehydriert, als Äthylalkohol. Hierbei kann der gebildete Benzaldehyd mit NO nicht unter Bildung von Isonitramin-Salz weiter reagieren. Auch Isopropylalkohol reagiert nach einem vorläufigen Versuch rascher als Äthylalkohol. Da aus ihm Aceton entsteht, kommt es auch hier zur Bildung von Di-isonitramin-Salz. Methylalkohol scheint mit Stickoxyd nicht in Reaktion zu treten. Das Verhalten dieser und anderer Alkohole bedarf noch näherer Untersuchung.

### Beschreibung der Versuche.

Die Apparatur, die in der Figur auf S. 2384 wiedergegeben ist, war so eingerichtet, daß die Reaktionslösung in der Birne nur mit reinem NO in Berührung kam. Die Absorption wurde durch mechanisches Schütteln beschleunigt. Das Gas wurde in A aus 20-proz. Nitrit-Lösung, in die konz. Schwefelsäure langsam eintropfte, erzeugt. Die Entfernung der zu Anfang vorhandenen Luft geschah mittels des Dreiweghahns B, durch den die Verbindung zu dem mit Quecksilber beschickten Kugelrohr C hergestellt werden konnte. Auf diesem Wege konnte auch das nach Füllung der Apparatur sich noch entwickelnde NO austreten. Die beiden Waschflaschen D und E sind mit konz. NaOH und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickt, als Sperrflüssigkeit im Zylinder G (Inhalt 1 l) dient verd. Natronlauge. Das Trockenrohr J enthält zur Hälfte Natronkalk und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Um die Apparatur mit reinem NO zu beschicken, wird zuerst aus A auf dem Wege über B nach C die Luft durch das entwickelte Gas vollkommen verdrängt, gleichzeitig füllt man G bis unter den Hahn H

mit verd. NaOH, hierauf evakuiert man nach Abnahme der Birne von dem Ansatzrohr bei K aus die Apparatur zwischen B und K bei gegen den Behälter hin geschlossenem Hahn H. In das bei K abgeschlossene Vakuum läßt man jetzt langsam von B aus Stickoxyd treten, evakuiert nochmals und gleicht das Vakuum erneut mit NO aus. Ist dies geschehen, wird nach Öffnung von H gegen den Gasbehälter dieser bei gesenktem Niveaugefäß mit NO gefüllt. Um auch beim Zusammenbringen des Stickoxyds mit der Äthylat-



Lösung alle Luft auszuschließen, wurde die Birne, nachdem in ihr die Auflösung des Metalls (K oder Na) im Alkohol erfolgt war, von M aus evakuiert. Nach Schließung von M gelangte jetzt das Stickoxyd durch den geöffneten Hahn K in die Birne.

Diese Apparatur, für deren Brauchbarkeit ausgezeichnete Hahnschiffe die Voraussetzung bilden, hat sich sehr gut bewährt. Das zur Reaktion kommende Stickoxyd war fast völlig frei von Stickstoff.

#### Versuche mit Kalium-äthylat (J. J. Chavan).

Um die entstehenden Salze vollständig zur Fällung zu bringen, wurden die ersten Versuche in Äther-Alkohol (1 g K in 10 ccm absol. Alkohol gelöst, dazu 25 ccm absol. Äther) ausgeführt. Der hohe Dampfdruck des Äthers bei der Versuchs-Temperatur vermindert die NO-Konzentration indessen so stark, daß die Absorption recht langsam verläuft; sie betrug in der ersten Stunde 100 ccm.

Bei weiteren Versuchen, von denen einer als Beispiel angeführt sei, wurden 10 g Kalium, in 100 ccm absol. Alkohol gelöst, zur Reaktion gebracht. Als Schüttelgefäß diente eine Birne von etwa 75 ccm Inhalt. Die nachstehende Tabelle gibt ein Bild von der Absorptions-Geschwindigkeit.

Die Reaktions-Temperatur betrug 20—22°.

Zeit (Std.)..	0.4	1	1	1.8	0.8	4	2	4	6
ccm NO . . . .	950	950	500	950	270	950	320	410	300

In 9 Stdn. wurden demnach 4570 ccm, in 21 Stdn. 5600 ccm Stickoxyd aufgenommen. Da bei der Reaktion auf 6 Vol. NO 1 Vol. N<sub>2</sub>O entsteht, wie nachher bewiesen wird, so erhöht sich die Aufnahme um etwa 1100 ccm auf rund 6700 ccm, wobei die größere Löslichkeit von N<sub>2</sub>O in Alkohol nicht berücksichtigt ist.

Die Menge des entstandenen K-Salz-Gemisches betrug trocken 11.8 g. 5 g des rohen Salzes wurden mit Bariumhydroxyd gefällt und lieferten 4.4 g

des fast farblosen Di-isonitramin-Bariumsalzes. Nach kurzer Behandlung mit verd. Essigsäure wurde es über Nacht im Vakuum getrocknet und zur Analyse gebracht. Für  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  ber. Ba 47.40; gef. Ba 47.88, 47.65.

Die Analyse zeigt, daß das Salz kein Barium-hyponitrit, das als schwer löslich beschrieben ist, enthalten hat. In dem Filtrat von der Behandlung mit Essigsäure, die überdies nur einen unbedeutenden Gewichtsverlust verursachte, war auch keine untersalpetrige Säure durch ihr gelbes Silbersalz nachzuweisen.

Das Filtrat von der ersten Baryt-Fällung wurde mit  $\text{CO}_2$  von Barium befreit und im Vakuum-Exsiccator zur Trockne eingedampft. In dem Salzurückstand, der viel Kaliumcarbonat enthielt, war Ameisensäure durch die charakteristische Reaktion ihres Silbersalzes qualitativ nachzuweisen. Das gelbe Silbersalz der untersalpetrigen Säure, das man nach genauer Neutralisation des Rückstandes mit Salpetersäure zu fällen versuchte, ließ sich auch hier nicht erkennen. Da aber in diesem Rückstand noch erhebliche Mengen von Methylen-di-isonitramin-Salz enthalten waren, so war der scharfe Nachweis, daß kein Hyponitrit entstanden sei, nicht zu führen. Sicher aber ist, daß es nur in untergeordnetem Maße vorhanden sein konnte. Als ein Teil des Rückstandes in konz. wäßriger Lösung mit Salzsäure bis zum Eintritt der blauen Kongofarbe neutralisiert wurde, schied sich beim Reiben schöne, farblose Kristalle ab, die sich in einem Überschuß von Salzsäure unter Auftreten einer grünblauen Färbung lösten, und die sich aus warmem Wasser umkristallisieren ließen. Beim Erhitzen auf dem Spatel explodierte die Substanz mit großer Heftigkeit. Nach der Analyse liegt das saure Kaliumsalz des Methylen-di-isonitramins vor.

0.0853 g Sbst.: 0.0429 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{CH}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{K}$ . Ber. K 22.45. Gef. K 22.87.

Da auf diesem Weg die Trennung von Nitramin-Salz und Formiat nicht gelang, wurde zur Bestimmung der Ameisensäure die nachher zu beschreibende Methode angewandt. Es bleibt noch zu erwähnen, daß wenn bei dem hier verwendeten Ansatz nach 3-stdg. Schütteln unter NO die Birne evakuiert und dann mit frischem Stickoxyd gefüllt wurde, die Absorption nahezu die anfängliche Geschwindigkeit erreichte.

#### Versuche mit Natrium-äthylat (F. Klages).

Verwendet wurden hier stets Lösungen von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol. Besondere Versuche ergaben, daß ein Wasser-Gehalt bis zu 5% den Gang der Reaktion nicht ändert. Die Birne hatte einen Inhalt von 250 ccm.

Die Aufnahme des Stickoxydes geht in den ersten Stunden ziemlich rasch vor sich, verlangsamt sich aber dann sehr bedeutend und erfolgt schließlich so langsam, daß wir nie die berechnete Gasmenge zur Umsetzung brachten. Jedoch war die Gasaufnahme auch am Schluß unserer Ablesungen nicht zum Stehen gekommen. Es wurde meist ein Umsatz in Höhe von 70–75% erreicht. Nach dem Evakuieren der Birne erhöhte sich die Geschwindigkeit der Absorption wieder. Wir geben einen unserer Versuche in der nachstehenden Tabelle.

Zeit (Stdn.) . . .	1	2	1.5	3.5	ü. N.* 6.5	2	ü. N.* 3	4	ü. N.* 8	ü. N.* 4
ccm NO . . . . .	140	200	100	115	45	70	20	35	80	95 90 95 35 55
pro Stde. . . . .	140	100	66	33		11	10		27	24 12 14

\* über Nacht (ohne Schütteln). Die kursiv gedruckten Werte wurden nach erneuter Füllung der Birne mit NO erhalten.

Im ganzen wurden bei diesem Versuch in 35-stdg. Schütteln 1345 ccm NO zur Absorption gebracht.

Nachweis des Stickoxyduls: Nachdem in einem gleichartigen Ansatz eine Aufnahme von 600 ccm NO eingetreten war, analysierte man das in der Birne enthaltene Gas.

Das Ansatzrohr bei M wurde durch eine Capillare mit einem mit Quecksilber beschickten Eudiometer verbunden. Bei geschlossenem Hahn K und geöffnetem M wurden durch Senken des Niveaugefäßes 71.2 ccm Gas (Atmosph.-Druck) in die Röhre gesaugt. Das darin enthaltene Stickoxyd absorbierte man in einer Hempel-Pipette in konz. Ferrosulfat-Lösung, die über Quecksilber stand. Nach 2-maliger Wiederholung mit frischer Lösung (jeweils 4—5 ccm) trat keine Braunfärbung mehr auf. Es wurden 33.0 ccm Gas absorbiert. Ein Teil des von NO befreiten Gases, den man durch ein dem Eudiometer aufgesetztes Röhrchen ausströmen ließ, brachte einen hineingehaltenen glimmenden Span zur Entflammung. Der Rest von 24.6 ccm wurde, mit 65 ccm Wasserstoff vermischt, ebenfalls mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit mehrmals, bis zum konstanten Volumen durch eine glühende Platin-Capillare geleitet. Die Volum-Abnahme von 25.0 ccm entspricht dem Volumen des anfangs vorhandenen Stickoxyduls.

In den 71.2 ccm Gas waren also enthalten: 33.0 ccm NO = 46.4, der Rest von 53.6% war Stickoxydul.

Der Gasinhalt der Schüttelbirne hatte 230 ccm betragen. Nach der Analyse bestand er zu 123.3 ccm aus N<sub>2</sub>O. Die scheinbare NO-Aufnahme von 600 ccm im Zeitpunkt der Gas-Entnahme ist also zu korrigieren auf 723.3 ccm. Mit diesem NO-Umsatz sollte nach Gleichung IIIb die Bildung von 723.3/6, d. h. von rund 120 ccm N<sub>2</sub>O verbunden sein. Da die Löslichkeit von Stickoxydul in der Äthylat-Lösung nicht berücksichtigt ist, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Befund nicht so gut, wie sie die beiden Werte erscheinen lassen, aber doch einigermaßen befriedigend.

Der Nachweis der Ameisensäure: Nachdem dieses Reaktionsprodukt im Gemisch mit dem Di-isonitramin-Salz qualitativ erkannt war, führte man die Trennung des Formiats von diesem für die quantitative Bestimmung in folgender Weise aus:

Nach einer NO-Aufnahme von 1200 ccm entfernte man das im Gas noch vorhandene Stickoxyd durch längeres Evakuieren, brachte die ausgeschiedenen Salze mit wenig Wasser zur Lösung und schüttelte die Lösung über Nacht mit 10 g frisch gefällten und gut gewaschenen Bleihydroxyds. Dadurch wurde das Di-isonitramin als unlösliches Bleisalz gebunden, während Bleiformiat in Lösung bleibt. Aus dem Filtrat wurde jetzt nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Ameisensäure abdestilliert, so lange, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Mit einem Teil des Destillats wurde die sehr charakteristische Silberreaktion vorgenommen: Genaue Neutralisation gegen Lackmus; nach Zugabe von Silbernitrat und Erhitzen: Silber-Abscheidung; die Lösung wird wieder sauer. Sie wurde filtriert und gab nach nochmaliger Neutralisation beim Kochen erneute Schwärzung.

Der 5. Teil der übergegangen Menge wurde salzsauer gemacht und mit überschüssigem Sublimat einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Ausgeschieden 0.6278 g HgCl, entspr. 0.0615 g H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, im ganzen also 0.3075 g.

Der bei dem Versuch umgesetzten NO-Menge von 1200 ccm, die reduziert ungefähr mit dem abgelesenen Wert identisch ist; würden rund

0.43 g Ameisensäure entsprechen. Es sind demnach 70% bei unserem Versuch bestimmt worden.

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß neben dem hier aufgeklärten Hauptprozeß nach IIIb Nebenreaktionen einhergehen.

### 370. Heinz Ohle und Kurt Spencker: Über einige Derivate der Benzyliden-methyl-glucoside.

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1928.)

Wie in der XIII. Mitteilung<sup>1)</sup> über die Aceton-Verbindungen der Zucker gezeigt worden ist, kann die Stabilität der Sauerstoff-Brücke bei den Derivaten der Mono-aceton-glucose durch geeignete Veresterung stark beeinflußt werden. Die Struktur der Muttersubstanz bringt es mit sich, daß hier nur solche partiell acylierten Abkömmlinge erhalten werden können, bei denen die charakteristischen Säuregruppen in Stellung 3, 5 oder 6 stehen. Um nun auch den Einfluß der Veresterung des Hydroxyls 2 untersuchen zu können, haben wir schon vor längerer Zeit die Benzal-Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-glucosids herangezogen, doch sind diese Studien über die Anfangsstadien noch nicht herausgekommen. Der Umstand, daß diese Verbindungen nunmehr auch für die Synthese von Disacchariden Bedeutung erlangt haben<sup>2)</sup>, veranlaßt uns, unser bisher vorliegendes Versuchsmaterial schon jetzt zu veröffentlichen, zumal die Fortsetzung dieser Untersuchung in nächster Zeit sehr in Frage gestellt ist.

Der erste Punkt, der seinerzeit der Klärung bedurfte, war die Konstitution dieser Benzyliden-Derivate. Aus einer Arbeit von Irvine<sup>3)</sup> läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit ableiten, daß das Hydroxyl 2 nicht an der Bindung des Benzaldehyds beteiligt ist. Vor kurzem hat dann Freudenberg<sup>2)</sup> den Beweis dafür erbracht, daß das Gleiche auch für das Hydroxyl 3 gilt. Es kommen für diese Verbindungen mithin nur die Möglichkeiten I, II und III in Frage, von denen die letzte auf Grund der Irvine'schen Versuche sehr unwahrscheinlich ist. Gegen diese Formel sprechen weiterhin folgende Gründe: 1. Lävoglucosan (IV.) läßt sich nicht mit Benzaldehyd kondensieren, 2. die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Veresterung der beiden freien Hydroxyle der Benzyliden-methyl-glucoside ist nahezu gleich groß, denn es läßt sich weder mit Benzoylchlorid, noch mit *p*-Toluolsulfoclorid ein Mono-acyl-Derivat darstellen. Selbst bei Anwendung von äquimolaren Mengen der zur Reaktion gebrachten Komponenten erhält man als überwiegendes Hauptprodukt die Di-ester. Es ist dagegen eine allgemeine Erfahrung, daß bei Derivaten der Glucose die primäre Carbinol-Gruppe leichter verestert wird als die sekundären und die so entstehenden Abkömmlinge meist ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzen, das ihre Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch sehr erleichtert.

1) vergl. B. 61, 1875 [1928].

2) vergl. Freudenberg, Toepffer und Andersen, B. 61, 1750 [1928].

3) vergl. Journ. chem. Soc. London 103, 575 [1913].