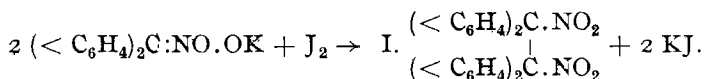


## 420. Costin D. Nenitzescu: Über die Einwirkung von Jod auf *aci*-Nitro-alkaliverbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität, Bukarest.]  
(Eingegangen am 3. August 1929.)

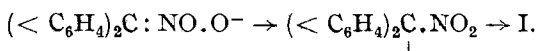
Die Reaktion von Chlor und Brom mit *aci*-Nitroverbindungen ist schon vor langer Zeit erforscht worden und führt bekanntlich zu Halogen-Substitutionsprodukten wahrer Nitrokörper. Dagegen scheint die Wechselwirkung zwischen *aci*-Nitroverbindungen und Jod bis heute wenig Beachtung gefunden zu haben.

Diese Umsetzung verläuft in abweichender Weise und führt, wie gelegentlich, bei Behandlung von 9-*aci*-Nitro-fluoren-kalium mit Jod-Jodkalium-Lösung, festgestellt wurde, zu halogen-freien Produkten von doppelter Molekulargröße, im vorliegenden Falle zu 1.2-Dinitro-1.2-dibiphenylen-äthan:

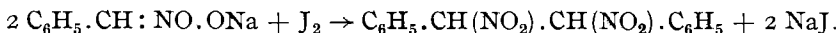


Dieser Körper ist, trotz einer Schmelzpunkts-Differenz von 6°, mit einer durch Addition von Stickstoffdioxyd an Di-biphenylen-äthan von W. Schlenk, G. Racky und C. Bornhardt<sup>1)</sup> erhaltenen Verbindung als identisch zu betrachten. Für die Identität spricht außer der Zusammensetzung auch der thermische Zerfall, der zu den gleichen Produkten führt.

Di-biphenylen-äthan bildet sich auch bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von 9-*aci*-Nitro-fluoren-kalium. Seine Entstehung kann wohl dem intermediären Auftreten von freien Radikalen, welche sich durch anodische Entladung der *aci*-Nitro-Ionen bilden, zugeschrieben werden:



Ganz ähnlich wie beim 9-Nitro-fluoren verläuft die Einwirkung von Jod auf *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium. Man erhält dabei, wenn man in der Kälte arbeitet, das 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan<sup>2)</sup>, und zwar ausschließlich das niedrigschmelzende Isomere:



Arbeitet man bei Zimmer- oder bei etwas erhöhter Temperatur, so erhält man nur ein zähes, dunkelgefärbtes Öl, aus welchem keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden konnten; es läßt sich aber, durch Erwärmen mit konz. Kalilauge, ziemlich glatt in 3.4.5-Triphenyl-isoxazol überführen. Da nun dieser letztere Körper aus Dinitro-diphenyl-äthan entsteht, wie von Julius Schmidt<sup>3)</sup> beobachtet und von F. Heim<sup>4)</sup> überzeugend klargelegt wurde, so ist wohl anzunehmen, daß das oben erwähnte Öl zum größten Teil aus 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan oder dessen Zersetzungsprodukten besteht.

Diese genetischen Beziehungen zwischen Dinitro-diphenyl-äthan und Triphenyl-isoxazol sind insofern von Wichtigkeit, als bei der Elektrolyse von *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium nur ein ähnliches, dunkel gefärbtes Öl gefaßt werden konnte, welches aber durch Behandeln mit konz. Kalilauge

<sup>1)</sup> C. 1913, I 411.

<sup>2)</sup> J. Schmidt, B. 34, 623, 3536 [1901].

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> B. 44, 2016 [1911].

in Triphenyl-isoxazol übergang. Dies deutet darauf hin, daß die Elektrolyse des *aci*-Phenyl-nitro-methan-natriums primär denselben einfachen Verlauf nimmt, wie diejenige des *aci*-9-Nitro-fluoren-kaliums.

Die Einwirkung von Jod auf *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium erfolgt im oben beschriebenen Sinne nur, wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Verwendet man dagegen einen großen Alkali-Überschuß, arbeitet man also mit Hypojodit statt freiem Jod, so erhält man Stilben von vorzüglicher Reinheit und mit 80-proz. Ausbeute.

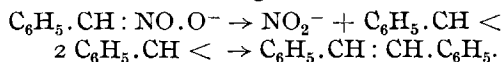
Über die Natur dieser Reaktion herrscht noch nicht völlige Klarheit; sie könnte als eine katalytische gedeutet werden. Es zerfällt nämlich *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium in Stilben und Natriumnitrit<sup>5)</sup>, auch in Abwesenheit von Jod, durch Erhitzen in wäßriger Lösung auf 160°. Unter den von mir angewandten Bedingungen (Kochen mit 10- oder 20-proz. Alkalilauge) entsteht aber praktisch kein Stilben. In Gegenwart von Jod beginnt die Reaktion bereits bei 80° und ist bei 100° in wenigen Minuten beendet.

Die Menge des angewandten Jods kann auf etwa  $\frac{1}{4}$  Äquivalent herabgesetzt werden, ohne die Ausbeute an Stilben bei etwas längerer Reaktionsdauer zu beeinträchtigen. Setzt man die Jodmenge noch mehr herab, so sinkt allerdings die Stilben-Ausbeute beträchtlich, wahrscheinlich infolge des Überganges der katalytisch aktiven Form des Jods (Hypoiodit) in eine inaktive (reines Kaliumjodat wirkt nicht stilben-erzeugend, ebensowenig andere Oxydationsmittel).

Für die Inaktivierung des Katalysators kann der Benzaldehyd, der sich in dem auf üblichem Wege<sup>6)</sup> dargestellten Phenyl-nitro-methan befindet, nicht verantwortlich gemacht werden, denn, auch mittels Wasserdampf vom Aldehyd befreite *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium-Lösungen zeigten dasselbe Verhalten.

Es ist also durch obige Tatsachen eine rein chemische, nicht-katalytische Wirkung des Jods bei der Stilben-Erzeugung nicht völlig ausgeschlossen. Darüber, wie auch über die allgemeine Anwendbarkeit der hier beschriebenen Umsetzungen, sollen weitere Versuche, die bereits im Gange sind, Aufschluß bringen.

Es schien ferner interessant, die Bildung des Stilbens durch thermischen Zerfall von *aci*-Phenyl-nitro-methan zu verfolgen, wegen der Möglichkeit sie durch Vorkommen von zweiwertigen, freien Radikalen zu deuten:



Sie wäre somit ein Analogon zu dem bekannten Zerfall der Methyl-nitrosäure in Knallsäure und salpetrige Säure. Versuche, die eventuell entstehenden Benzylidenreste durch Acceptoren abzufangen, führten jedoch nicht zum Ziel. Als wasser-lösliche Abfang-Reagenzien wurden Resorcin und zimtsaures Natrium angewandt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.2-Di-biphenylen-1.2-dinitro-äthan.

2.5 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-kalium werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt. Es tritt momentan Entfärbung

<sup>5)</sup> W. Wislicenus u. A. Endres, B. **36**, 1195 [1903].

<sup>6)</sup> W. Wislicenus u. A. Endres, B. **35**, 1757 [1902]; vergl. H. Wieland, Gattermanns Praxis d. organ. Chemikers, 21. Aufl.

und Abscheidung eines Niederschlags ein, welcher sich beim Erwärmen und Stehenlassen noch vermehrt. Ausbeute nahezu quantitativ. Aus Eisessig werden schöne, farblose Krystalle vom Schmp.  $184^{\circ}$  erhalten (Schlenk, l. c.:  $178^{\circ}$ ).

5.272 mg Sbst.: 0.31 ccm N ( $21^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{26}H_{16}O_4N_2$  (420.3). Ber. N 6.66. Gef. N 6.83.

Beim Schmelzen zeigt der Körper dieselben Erscheinungen wie von Schlenk angegeben. Er färbt sich zunächst rot und entwickelt heftig Stickoxyde. Aus der Schmelze konnte Fluorenon vom Schmp.  $83^{\circ}$  herausgelöst werden.

#### Elektrolyse des 9-*aci*-Nitro-fluoren-kaliums.

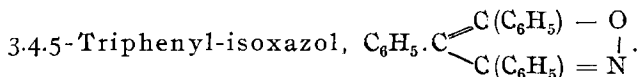
2.2 g des oben genannten Salzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer Platin-Anode und Kupfer-Kathode bei etwa 4 Volt elektrolysiert. Die Anode bedeckt sich bald mit fest anhaftenden Krusten, welche die Elektrolyse zum Stillstand bringen und deshalb entfernt werden müssen. Als die Menge des abgeschiedenen Körpers 0.75 g betrug, wurde der Vorgang unterbrochen, weil nunmehr eine merkliche Nebenreaktion einsetzte, die eine Braunfärbung der Substanz bewirkte. Unter Berücksichtigung des aus der Mutterlauge zurückgewonnenen Nitro-fluorens (0.8 g) beträgt die Ausbeute an Di-biphenyl-dinitro-äthan 71% des umgesetzten Nitrokörpers. Schmp. und Misch-Schmp. der gereinigten Substanz lagen bei  $182^{\circ}$ .

#### 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan.

2.8 g Phenyl-nitro-methan werden in 8 ccm 20-proz. Kalilauge unter Zugabe von wenig Alkohol und Erwärmen gelöst, dann auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und mit einer kalten Lösung von 2.6 g Jod in Alkohol versetzt. Es tritt momentane Entfärbung und klare Lösung ein; dann beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, welche nach 1-stdg. Verweilen in Eis vollständig geworden ist. Aus der Mutterlauge können durch Wasser weitere erhebliche Mengen von mit Öl durchtränkten Krystallen abgeschieden werden, welche man auf Ton abpreßt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp.  $150-151^{\circ}$ .

0.1870 g Sbst.: 0.4256 g  $CO_2$ , 0.0790 g  $H_2O$ . — 7.280 mg Sbst.: 0.64 ccm N ( $21^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$  (272.2). Ber. C 61.73, H 4.45, N 10.29. Gef. C 62.09, H 4.51, N 10.20.



Verfährt man wie bei der Darstellung des Dinitro-diphenyl-äthans, jedoch ohne zu kühlen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Öl aus; behandelt man dasselbe mit 50-proz. Kalilauge einige Stunden im Wasserbade, so hellt sich die Farbe auf, und das Öl erstarrt krystallin. Aus Eisessig werden schöne Krystalle vom Schmp.  $212^{\circ}$  erhalten.

8.292 mg Sbst.: 0.35 ccm N ( $21^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{21}H_{16}ON$ . Ber. N 4.73. Gef. N 4.90.

#### Elektrolyse des *aci*-Phenyl-nitro-methan-natriums.

1.6 g des mittels Natriumalkoholats dargestellten Salzes werden in 10 ccm Wasser gelöst und unter äußerer Kühlung, wie oben, elektrolysiert.

Es scheidet sich reichlich ein dunkel gefärbtes Öl ab, das nach Behandlung mit 50-proz. Kalilauge, in durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziertes Triphenyl-isoxazol übergeht.

#### Stilben aus *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium.

2.8 g Phenyl-nitro-methan wurden in 30 ccm 20-proz. Kalilauge oder in 40 ccm 10-proz. Natronlauge warm gelöst und mit 2.6 g Jod versetzt. Nach etwa 10 Min. langem, heftigem Kochen hatten sich 1.5 g Stilben vom Schmp. 124<sup>0</sup> abgeschieden. Dieselbe Menge Stilben wird erhalten, wenn man die Jodmenge auf 0.6 g herabsetzt, doch muß dann länger gekocht werden. Gibt man noch weniger Jod zu, so sinken die Stilben-Ausbeuten, doch scheint keine Proportionalität zu bestehen. Im Moment der Jod-Zugabe wurde stets das Auftreten kleiner Mengen Benzaldehyd beobachtet, welche überdestilliert und als Azin identifiziert wurden.

---

#### 421. C. Wehmer: Zur Zersetzung der Gluconsäure durch Pilze.

[Aus d. Bakteriolog.-chem. Laboratorium d. Techn.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 12. September 1929.)

Als Zwischenprodukt des Zucker-Abbaues durch aerobe Pilze scheint die hier zuerst von Molliard nachgewiesene Gluconsäure allgemeiner verbreitet zu sein, über ihr weiteres Schicksal ist indes bislang wenig genaueres bekannt. Sicher steht, daß die bisweilen in großer Menge angesammelte Säure (bis gegen 50% des Zuckers als Calciumsalz) allmählich aus den Kulturflüssigkeiten wieder verschwindet; man hat sie wohl als Übergangsstufe zur Citronensäure oder Fumarsäure angesehen, ein Beweis ist dafür nicht erbracht, und das Gegenteil ist heute wahrscheinlicher<sup>1)</sup>. Nachgewiesen ist aber, daß ihr Ca-Salz gewöhnlich in Oxalat übergeht, was dazwischen liegt, bleibt unsicher.

Mit dem Wiederverschwinden des Calcium-gluconats in Zucker-Kulturen des Pilzes *Aspergillus mutatus* häuft sich nach meiner früheren Feststellung<sup>2)</sup> nicht Ca-Oxalat, sondern reichlich Ca-Carbonat in der Pilzmasse an, seine Auffassung als Verbrennungsprodukt des Gluconats lag nur nahe. Inzwischen habe ich den Vorgang an zucker-freien Kulturen mit reinem Calcium-gluconat etwas näher nach der quantitativen Seite verfolgt.

Der nicht für Stoffbildung vom Pilze verbrauchte Anteil der Säure lieferte an nachweisbaren Produkten nur CO<sub>2</sub> in Form fest abgeschiedenen Calcium-carbonats; über etwaige Zwischenprodukte gaben die Versuche keinen Aufschluß, doch waren weder Oxalsäure noch Citronen- oder Weinsäure nachweisbar, Fumar- und Äpfelsäure blieben zweifelhaft, bestenfalls kann es sich um verschwindende Mengen handeln.

---

<sup>1)</sup> Über die Literatur s. Note 2.

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. **197**, 427 [1928]. — Den Pilz, dessen Eigenschaften bis heute die gleichen geblieben sind, darf man wohl als besondere Art betrachten; für sie scheint mir der Name *Aspergillus mutatus* bezeichnend.