

2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd (VI).

11 g 1-Methyl-1-[2'.4'-dimethyl-phenyl]-butadien²⁾ werden im Rohr mit 4 g Acrolein 2 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird mit Äther in einen Fraktionierkolben gespült und im Vakuum destilliert. Bei 110—120° geht unter 12 mm Druck zuerst Ausgangsmaterial über, dann folgt bei 182° ein fast farbloses, dickflüssiges Öl (5 g), das in die Bisulfit-Verbindung verwandelt wird. Diese wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und in Wasser gelöst. Nach Ausäthern der wäßrigen Lösung wird der Aldehyd mit Sodalösung frei gemacht, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Farbloses Öl, Sdp.₁₂ 179—181°. Ausbeute 4 g.

4.969 mg Sbst.: 15.295 mg CO₂, 3.950 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O. Ber. C 84.14, H 8.83. Gef. C 83.95, H 8.89.

Bisulfit-Verbindung. Farblose, glänzende Schüppchen aus wäßrigem Alkohol.

0.2143 g Sbst.: 0.1500 g BaSO₄.

C₁₆H₂₀O.SO₃HNa. Ber. S 9.64. Gef. S 9.61.

233. Erich Tiede und Hans-Georg Knoblauch: Chemische Reaktionen mit aktivem Stickstoff (Bildung von Quecksilber(I)-nitrid, Gallium-nitrid, Reaktion mit Amalgamen).

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

(Eingegangen am 28. Mai 1935.)

Der durch elektrische Entladungen bei vermindertem Druck aktivierte Stickstoff reagiert in eigenartiger Weise mit Quecksilber bei 15—20°, wenn man durch lebhaftes Schütteln die Oberfläche des Metalls blank hält. Ruhendes Quecksilber wird im strömenden aktiven Stickstoff nicht verändert, da eine sofort sich bildende, unmerkliche Schutzhaut den Angriff der nach früheren Untersuchungen¹⁾ allein wirksamen Stickstoff-Atome verhindert. Seit den grundlegenden Arbeiten von R. J. Strutt²⁾ in den Jahren 1913—1915 war diese Reaktion bekannt, die stöchiometrische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes konnte aber erst in vorliegender Arbeit ermittelt und durch quantitative Analysen gesichert werden. Der durch das charakteristische goldgelbe Nachleuchten gekennzeichnete aktive Stickstoff reagiert außerhalb der erzeugenden Entladung offenbar quantitativ mit dem geschüttelten Quecksilber, denn das Nachleuchten wird, solange noch blankes metallisches Quecksilber vorhanden ist, völlig ausgelöscht, und in einem hintergeschalteten zweiten, mit Quecksilber beschickten Gefäß tritt auch bei lebhaftem Schütteln keine Reaktion mehr ein. Das Quecksilber bleibt vollkommen blank, wie früher gezeigt werden konnte³⁾.

²⁾ Mazurewitsch, C. 1911, II 1921, 1914, I 1999.

¹⁾ s. besonders E. Tiede u. H. Chomse, B. 63, 1839 [1930].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. (A) 88, 542 [1913], 91, 303 [1915].

³⁾ E. Tiede u. H. Chomse, l. c.

Wir benutzten für unsere Versuche eine der von E. Tiede und H. Chomse⁴⁾ früher beschriebenen ähnliche Anordnung und ließen den bei etwa 2 mm Hg aktivierten Stickstoff durch ein mit etwa 7 g reinstem Quecksilber-Metall beschicktes Kölbchen, das mit einem Schliff an die Vakuum-Apparatur angesetzt war, strömen. Nach ungefähr 1 Stde. wurde das beim Einsetzen des Schüttelns durch die Reaktion schlagartig und vollständig vernichtete Nachleuchten nicht mehr ausgelöscht, und es war nach dieser Zeit nicht mehr möglich, die schon ziemlich zäh gewordene Oberflächen-Schicht wirksam zu zerreißen. Das dunkel gefärbte, mit noch unverändertem metallischem Quecksilber vermischte Reaktionsprodukt wird schon durch kochendes Wasser, besser durch Alkalilauge, unter Ammoniak-Bildung zersetzt, wie bereits aus den früheren Versuchen bekannt war.

Die analytische Untersuchung geschah in folgender Weise: Nach erschöpfender Behandlung mit aktivem Stickstoff wurde nach Auffüllen der Apparatur mit Stickstoff das das Reaktionsprodukt enthaltende Gefäß abgenommen und mit einer Destillations-Apparatur verbunden. Die mit unverändertem Quecksilber gemengte Stickstoff-Verbindung wurde mit verd. Alkalilauge zersetzt, und das gebildete Ammoniak in $n/100$ -HCl aufgefangen und titrimetrisch bestimmt. Nach der Zersetzung konnte sich im Destillierkölbchen, neben unverändertem metallischem Quecksilber, Mercuri- bzw. Mercurioxyd befinden. Wegen der bekannten großen Empfindlichkeit des Mercurioxyds gegen Wärme und Licht wurde in besonderen Versuchen das Reaktionsprodukt im Dunkeln bei 15—20° einige Tage der Einwirkung von verd., etwa 1-proz. Natronlauge überlassen; hierbei entstand aus dem Nitrid Ammoniak und Oxyd. Dann wurde zur Entfernung etwa vorhandenen Mercurioxyds mit gekühlter, etwa 5-proz. Salzsäure bei möglichst wenig indirektem Licht so lange ausgewaschen, bis im Filtrat kein Quecksilberchlorid mehr zu finden war. Auf diesem Wege konnten aber stets nur sehr geringe Mengen von Mercurioxyd nachgewiesen werden. Nun wurde der Rückstand 15 Min. bei Tageslicht mit Wasser zum Sieden erhitzt, um das etwa vorhandene, in HCl unlösliche Mercurioxyd in Quecksilber und Mercurioxyd zu spalten. Bei der sich anschließenden Behandlung mit Salzsäure wurde Mercurichlorid in stets reproduzierbarer Weise gefunden, womit die ursprüngliche Anwesenheit von Mercurioxyd und damit auch von einer Mercurioxyd-Stickstoff-Verbindung bewiesen war.

Es wurde also in der bereits beschriebenen Weise das Reaktionsprodukt mit Alkali zersetzt und das gebildete Ammoniak titrimetrisch bestimmt. Das aus dem Mercurioxyd bei der Destillation entstandene Mercurioxyd wurde mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt und Quecksilber als Sulfid bestimmt. Da diese Analyse wegen der Disproportionierung $\text{Hg}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{Hg}$ nur die Hälfte des ursprünglich an der Reaktion beteiligten Quecksilbers erfaßte, mußten die gefundenen Quecksilberwerte verdoppelt werden. Die Ergebnisse einiger Analysen sind in Tabelle I zusammengestellt.

⁴⁾ Für alle Einzelheiten sei auf die Dissertation von H. Knoblauch-Berlin [1935] verwiesen; auch auf die dort gegebene Fortsetzung der Literatur-Sammlung aus den Dissertationen von H. Chomse [1930] und E. Hey [1933].

Tabelle I.

| Nr. | ccm HCl | mg N | mg HgS | mg Hg doppelt | % N | Theorie |
|-----|---------|------|--------|------------------|------|---------|
| 1 | 9.98 | 1.40 | 50.0 | 86.2 | 1.60 | |
| 2 | 5.14 | 0.72 | 28.3 | 48.8 | 1.45 | 2.27 |
| 3 | 4.59 | 0.69 | 25.0 | 43.1 | 1.58 | |

Da der theoretische Stickstoffgehalt von Mercuronitrid aber 2.27% beträgt, die Analysen-Methoden an sich und die erhaltenen Mengen aber einwandfrei waren, mußte bei der Reaktion selbst eine bisher nicht erkannte Fehlerquelle vorhanden sein. Nach einigen Überlegungen und verschiedenen Versuchen konnte die wichtige Feststellung gemacht werden, daß ein geringer, dem aktiven Stickstoff zwangsläufig beigemengter Ozon-Gehalt, der allen früheren Autoren entgangen war, Ursache der bei der Analyse auftretenden Störung war. Es ist aus den früheren Arbeiten bekannt, daß ein geringer Sauerstoff-Zusatz für die Aktivierung des Stickstoffs unerlässlich ist⁵⁾, und wir konnten jetzt experimentell beweisen, daß sich in der den Stickstoff aktivierenden Entladung auch spurenweise Ozon bildet. Ein Silberblech, durch Abreiben mit Schmirgel präpariert, wurde in charakteristischer Weise schwarz gefärbt, als wir es in den strömenden Stickstoff brachten. „Tetrabasen-Papier“ wurde in trockenem Zustand im aktiven Stickstoff gelb, nach den Untersuchungen von Franz Fischer und H. Marx⁶⁾ ebenfalls für Ozon sprechend.

Offenbar war also durch die bekannte Einwirkung von Ozon auf unser Quecksilber zusätzlich gebildetes Oxyd die Ursache der in den Analysen gefundenen, zu hohen Quecksilberwerte. Da ein Ausschluß der Sauerstoff-Spuren im Ausgangs-Stickstoff nicht möglich war, mußte die Ozon-Bildung anderweitig unschädlich gemacht werden. Nach einigen Bemühungen fanden wir, daß Natronkalk das gebildete Ozon durch katalytische Zersetzung abfing, ohne den aktiven Stickstoff ungünstig zu beeinflussen. In einem dem Reaktionsgefäß ähnlichen Kölbchen wurden Natronkalk und ein das Zerstäuben verhindernder Wattebausch vorgeschaltet und die Analysen wiederholt, nachdem auch das Silberblech die Abwesenheit von Ozon erwiesen hatte. Tabelle II zeigt die nunmehr gefundenen Werte.

Tabelle II.

| Nr. | ccm HCl | mg N | mg HgS | mg Hg (doppelt) | % N | Theorie |
|-----|---------|------|--------|--------------------|------|---------|
| 4 | 3.75 | 0.53 | 13.8 | 23.8 | 2.18 | |
| 5 | 3.13 | 0.44 | 11.0 | 19.0 | 2.26 | 2.27 |
| 7 | 12.15 | 1.70 | 43.1 | 74.3 | 2.24 | |

Damit darf die bisher nicht beschriebene Verbindung Mercuronitrid als Produkt der Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und kaltem geschütteltem Quecksilber festgestellt sein. Die Ausbeute konnte bei sehr heftigem Schütteln, wobei an Stelle von Glasfedern Gummiverbindungen zur Vermeidung der Bruchgefahr in der Aktivierungs-Apparatur benutzt wurden, von 0.7% auf über 2% gesteigert werden. Eine völlige Trennung

⁵⁾ E. Tiede u. E. Domcke, B. 47, 420 [1914].

⁶⁾ B. 39, 2555 [1906].

des gebildeten Mercuronitrids von dem unveränderten Quecksilber gelang bisher nicht. Erhitzte man das Reaktionsprodukt im Stickstoffstrom bei 2 mm Druck, so trat bei 95—100° eine ruhige Gasentwicklung von Stickstoff auf, und reines metallisches Quecksilber blieb zurück. Irgendwelche Anzeichen, die auf einen ähnlichen explosiblen Zerfall wie bei dem von Franklin⁷⁾ hergestellten Mercurinitrid hinwiesen, wurden nie beobachtet. Das Mercuronitrid ist so beständig, daß sich alle Analysen ohne Schwierigkeit durchführen ließen.

Die bei den vorstehend beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrungen veranlaßten uns, anschließend Gallium-Metall mit aktivem Stickstoff in Berührung zu bringen, wobei wir die bei 29.9° eintretende Verflüssigung dieses Elementes für eine der Quecksilber-Reaktion analoge Versuchs-Methodik nutzbar zu machen hofften. In der Tat reagiert das flüssige Gallium ebenfalls nur bei entsprechendem Schütteln, genau wie Quecksilber, mit dem atomaren Stickstoff. Als einzige Gallium-Stickstoff-Verbindung ist kürzlich von Johnson, Parsons und Crew⁸⁾ GaN beschrieben worden. Dieses Galliumnitrid bildet sich ausschließlich in pyrogener Reaktion bei etwa 1000° durch Einwirkung von Ammoniak auf Gallium-Metall. Die dunkelgraue, gegen Alkalien und Säuren sehr beständige Verbindung wird nach diesen Autoren nur von heißer konz. Schwefelsäure und Natronlauge angegriffen. Bei 800° vermag GaN unzersetzt zu sublimieren.

Wir benutzen bei unsern Versuchen Gallium, das einen Reinheitsgrad von 99.88% besaß⁹⁾. Es erwies sich als notwendig, das durch ein elektrisch geheiztes Luftbad flüssig gehaltene Gallium besonders stark zu schütteln, so daß der mit Gummiverbindungen versehene Apparat im allgemeinen benutzt werden mußte. Offenbar wird durch das spezifisch schwerere Quecksilber die Oberflächenhaut leichter zerrissen, als beim leichteren Gallium. Im übrigen verlief der Gallium-Versuch dem Quecksilber-Versuch ganz analog. Die bei der Reaktion entstehende Stickstoff-Gallium-Verbindung wurde von verd. Säuren und Alkalien und auch schon von Wasser unter Ammoniak-Bildung zersetzt. Es lag also ein Nitrid vor, dessen Isolierung aber ebensowenig wie beim Quecksilber gelang. Zum Versuch einer quantitativen Bestimmung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zum Sieden erhitzt und das entstandene Ammoniak in der üblichen Weise titrimetrisch ermittelt. Das bei der Zersetzung sich bildende Galliumhydroxyd wurde nach verschiedenen Methoden vom überschüssigen Metall getrennt, wobei aber immer viel zu hohe Gallium-Werte gefunden wurden. Während das Gallium in sauren und alkalischen Lösungen sich als blanke Metallkugel langsam auflöst, und reines Wasser selbst beim Kochen ohne Einwirkung bleiben sollte, entstand bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes eine lockere, poröse Masse, die unter lebhafter Gasentwicklung meist auf der Oberfläche des Wassers schwamm. Eine Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung erwies sich also hier als undurchführbar.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **46**, 18 [1905]. Hg₃N₂ aus Mercurijodid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak.

⁸⁾ Journ. physical Chem. **36**, 2651 [1932].

⁹⁾ Von den Vereinigten Chemischen Werken zu Leopoldshall-Staßfurt. Analysiert von W. Noddack.

Da das von uns dargestellte Galliumnitrid aber schon vom Wasser angegriffen wurde und sich auch beim vorsichtigen Erhitzen bei Atmosphärendruck von 150⁰ an unter Stickstoff-Entwicklung zersetzte, scheint die Annahme gerechtfertigt, daß es sich nicht um das oben erwähnte GaN der pyrogenen Reaktion handeln kann. Es dürfte sich um ein neues Nitrid niedrigerer Wertigkeitsstufe handeln, zumal ja, ganz wie beim Quecksilber-Versuch immer Metall im Überschuß vorhanden war.

Schließlich haben wir noch einige rein qualitative Beobachtungen über die Reaktion des atomaren Stickstoffs mit Amalgamen und einer flüssigen Legierung von Kalium-Natrium gemacht. Wir arbeiteten hierbei nach der gleichen Methode wie beim Quecksilber und Gallium. Diese Versuche sollten zu den interessanten Beobachtungen von W. Moldenhauer und H. Möttig¹⁰⁾, sowie den entsprechenden von H. Wattenberg¹¹⁾ über Bildung von Alkaliaziden bei der Entladung in Stickstoff weiteres Material erbringen. Auf Amalgame hatte man bisher aktiven Stickstoff noch nicht zur Einwirkung gebracht. Zur Untersuchung gelangten nur solche Amalgame, die bei etwa 25⁰ noch flüssig waren. In bekannter Weise stellten wir uns etwa 1-proz. Amalgame von Kalium, Natrium, Blei, Zinn, Zink und Cadmium her und unterwarfen sie der Einwirkung aktiven Stickstoffs, wobei das Reaktionsgefäß kräftig geschüttelt werden mußte. Obwohl wir die Reaktion stundenlang im Gange hielten, fanden wir bei den niedrig prozentigen Amalgamen stets nur Nitrid- und keine Azid-Bildung. Offenbar war nur das Quecksilber des Amalgams in Reaktion getreten. Anders war das Verhalten eines hochprozentigen Natrium-Amalgams, das wir uns mit 85% Na nach der Methode von E. Vanstone¹²⁾ herstellten. Dieses Amalgam schmilzt bei 21.4⁰. Hier konnten wir nach längerer Versuchs-Dauer deutlich neben Nitrid- auch Azid-Bildung feststellen. Zum Nachweis des Azids wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther übergossen, und durch vorsichtiges Zutropfen von Alkohol das überschüssige Natrium in Äthylat übergeführt; dann wurde erst Wasser zugegeben und nach dem Abtrennen des Quecksilbers durch Filtration mit Ferrichlorid-Lösung auf Azid in bekannter Weise geprüft.

Etwas eingehender wurde noch das Verhalten von Lithium-Amalgam studiert. Lithium reagiert bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit molekularem Stickstoff. Wir unterzogen die von uns in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre hergestellten Lithium-Amalgame in der Schüttelapparatur zunächst der Einwirkung des molekularen Stickstoffs, also ohne Einschaltung der elektrischen Entladung. Es trat eine deutlich nachweisbare Nitrid-Bildung ein, die mit steigendem Gehalt an Lithium im Amalgam anstieg. Die Ausbeute ging der Versuchs-Dauer parallel. Mit aktiviertem Stickstoff findet nur Nitrid-Bildung im Lithium-Amalgam statt. Auch Moldenhauer und Möttig hatten beim Lithium nur Nitrid- und keine Azid-Bildung feststellen können.

Zum Abschluß ließen wir den aktiven Stickstoff auf eine im Verhältnis 5:1 zusammengesetzte flüssige Legierung von Kalium-Natrium einwirken. Die Legierung gewannen wir durch Zusammenpressen der Metalle unter Xylol.

¹⁰⁾ B. **62**, 1954 [1929].

¹¹⁾ B. **63**, 1667 [1930].

¹²⁾ Chem. News **103**, 209 [1911].

Auch ohne Schütteln wurde das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs über der Legierung völlig ausgelöscht, ein Zeichen der glatten Reaktion. Allmählich bildete sich eine zähe, grünschwarze Masse. Es konnte leicht die Bildung von Azid neben der von Nitrid nachgewiesen werden. Eine Trennung der Reaktionsprodukte oder eine völlige Umwandlung in Azid konnte nicht erreicht werden. Nach den Ergebnissen der Wattenbergschen Versuche darf man aber annehmen, daß Kalium als Azid- und Natrium als Nitrid-Bildner sich hier betätigen. Hrn. Dr. Chomse danken wir auch hier für mannigfache Hilfe.

234. Georg Menzinsky: Über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Mono- und Dioxy-aceton bei höherer Temperatur¹⁾

[Aus d. Institut für Cellulose-Technik u. Holz-Chemie d. Königl. Techn. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

In einer früheren Arbeit wurde über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Xylose berichtet²⁾. Es wurde festgestellt, daß Xylose beim Erhitzen mit einer Calciumbisulfit-Schwefligsäure-Lösung zum Teil zu Xylonsäure oxydiert wird. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen erschien es uns, zwecks Aufklärung des Reaktionsverlaufes, angebracht, das Verhalten einiger einfacher Oxy-ketone gegen Bisulfit-Lösungen zu untersuchen. Zur Behandlung gelangten Monoxy-aceton (Acetol) und Dioxy-aceton. Unter den vorliegenden Bedingungen sind diese Substanzen recht labil, so daß ein Teil leicht verharzt. Ein anderer Teil jedoch reagiert mit dem Sulfit, eine Reaktion, die wie bei den Zuckerarten zur Bildung von oxydativen Abbauprodukten führt unter gleichzeitiger Reduktion des Sulfits. Als Oxydationsprodukte wurden bei Monoxy-aceton Essigsäure und Ameisensäure, bei Dioxy-aceton Glykolsäure und Ameisensäure gefunden.

Es war auf Grund der schnellen Umsetzung nicht möglich, Zwischenprodukte dieser Oxydations-Reaktion zu isolieren. Man dürfte jedoch wohl annehmen, daß die Oxydation durch die Bisulfit-Verbindung verursacht wird.

Beschreibung der Versuche.

I. Druck-Erhitzung von Monoxy-aceton (Acetol) mit Natriumbisulfit und schwefliger Säure.

Eine Acetol-Bisulfit-Lösung, entspr. der Zusammensetzung: 5 g Acetol, 7.5 g Natriumbisulfit und 2 g schweflige Säure in 100 ccm Lösung, wurde in einem Glycerinbade im Rohr erhitzt. Die Höchsttemperatur von 130° war nach 6 Stdn. erreicht und wurde mit Schwankungen von $\pm 2^\circ$ 2 Stdn. beibehalten. Nach verschiedenen Zeiten (1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8 Stdn.) wurden Proben entnommen und analysiert. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle I hervor.

¹⁾ V. Mittel.: Über den Einfluß von Sulfit- und Bisulfit-Lösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur von E. Hägglund und Mitarbeitern.

²⁾ Georg Menzinsky, B. 68, 822 [1935].