

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].

Tabelle I.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt-Jodtiter, als SO ₂ ber. g/100 ccm		„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm		Redukt.- Fähigk. in g Acetol /100 ccm
		ohne Acetol	mit Acetol		ohne Acetol	mit Acetol	
0	—	7.5	3.74	3.20	0.66	0.66	5.00
1	56	—	2.91	3.65	—	0.73	4.98
2	78	—	2.85	3.75	—	0.73	4.98
3	95	7.2	2.62	3.71	0.68	0.80	4.94
4	110	—	2.43	3.70	—	0.94	4.84
5	120	—	2.11	3.65	0.76	1.20	4.47
6	130	7.2	0.16	2.56	—	2.95	4.36
8	130	7.0	0.03	1.60	0.95	4.60	3.08

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sinkt die Acetol- und Sulfit-Konzentration langsam, bis schließlich nach 5 Stdn. eine völlige Selbstzersetzung des Sulfits in Schwefel und Schwefelsäure stattfindet. Dabei wird die Lösung allmählich dunkel gefärbt, was auf eine Verharzung des Acetols hindeutet. Nach 8-stdg. Erhitzen ist der größte Teil des Acetols noch unverändert vorhanden, während die Sulfit-Konzentration auf nahezu 0 gesunken ist. Um zu entscheiden, ob die Acetol-Konzentration für die Stabilität des Sulfits von Bedeutung ist, wurde ein neuer Versuch mit geringerer Acetol-Konzentration, unter Beibehaltung der Sulfit-Konzentration, und Ausdehnung der Erhitzungs-Dauer vorgenommen. Das Resultat ist in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt-Jodtiter, als SO ₂ ber. g/100 ccm		„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm		Redukt.- Fähigk. in g Acetol /100 ccm
		ohne Acetol	mit Acetol		ohne Acetol	mit Acetol	
0	—	7.5	5.80	1.41	0.78	0.78	2.00
2.5	110	—	5.20	1.60	—	1.05	1.98
3.5	120	—	4.80	1.57	—	1.28	1.89
5.5	130	—	4.19	1.70	—	1.90	1.77
6.5	130	—	0.51	1.50	—	4.15	1.73
8.0	130	6.8	0.29	1.30	1.20	5.09	1.32
11.0	130	—	0.06	1.00	—	6.22	0.95
18.0	130	6.1	0.03	0.20	1.90	7.45	0.43

Auch bei dieser Acetol-Konzentration zerfällt das Sulfit sehr schnell, und die Acetol-Konzentration geht, je mehr das Sulfit zerfällt, stark zurück. Um zu entscheiden, ob dies auf eine Säure-Wirkung oder auf eine spezifische Wirkung des Sulfits zurückzuführen war, wurde das Verhalten von Acetol bei der Druck-Erhitzung mit Wasser sowie mit verdünnter Schwefelsäure untersucht.

Tabelle III.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Acetol + H ₂ O g/100 ccm	Acetol + 0.5 % H ₂ SO ₄ g/100 ccm	Acetol + 1.0 % H ₂ SO ₄ g/100 ccm
9	—	2.00	2.00	2.00
2	100	1.99	1.98	2.00
3.5	130	1.99	1.96	1.89
5	130	1.89	1.92	1.77
15	130	1.77	1.74	1.68
25	130	1.85	1.64	1.68
36	130	1.85	1.65	1.63

Wie aus Tabelle III hervorgeht, wird unter den gewählten Bedingungen das Acetol nur höchst unbedeutend abgebaut. Die Veränderung der Acetol-Konzentration bei der Druck-Erhitzung mit Sulfit ist also nicht auf eine Säure-Wirkung zurückzuführen, sondern dürfte unter den hier in Frage kommenden Bedingungen auf einer spezifischen Wirkung der Sulfit-Lösung beruhen. Dies wurde dann auch durch einen Versuch mit schwefliger Säure allein in der Reaktions-Mischung bestätigt. Das Versuchs-Resultat ist in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt- Jodtiter, als SO ₂ ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g Acetol /100 ccm
0	—	3.36	1.15	—	2.00
5	130	1.76	1.15	0.51	1.32
15	130	0.96	0.67	0.94	0.74
25	130	0.54	0.38	1.60	0.20

Die H⁻-Konzentration ist in diesem Falle sehr hoch, es liegt also ein stabileres System vor. Dennoch tritt auch hier schon nach ungefähr 4-stgd. Erhitzen eine Schwefel-Abscheidung ein. Die Abnahme des Acetol-Gehaltes in der Lösung ist folglich in diesem und in den oben besprochenen Fällen auf eine Oxydation zurückzuführen. A. Kling³⁾ sowie Nef⁴⁾ haben früher gezeigt, daß ein oxydativer Abbau von Acetol im sauren Milieu zur Bildung von Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure führt. Man hatte hier also Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure zu erwarten; um dies zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt: Eine Lösung von der Zusammensetzung 2% Acetol, 7.5% NaHSO₃ und 2% SO₂ im Überschuß wurde 12 Stdn. bei 130° druckerhitzt. Um die Reaktionsprodukte in diesem Versuch isolieren und identifizieren zu können, war es notwendig, das unveränderte Acetol aus der Reaktions-Mischung zu entfernen, da dieses den Nachweis der evtl. gebildeten Säuren erschwert. Zunächst wurde versucht, das Acetol durch

³⁾ A. Kling, *Ann. Chim. Physique* [8] 5, 529.

⁴⁾ Nef, *A.* **335**, 275 [1904].

Dampf-Destillation zu beseitigen, was jedoch nicht zum Ziele führte. Wir gingen dann zur Äther-Extraktion über und konnten nach mehrtägigem Extrahieren der mit Bariumcarbonat neutralisierten Lösung auch die letzten Spuren von Acetol entfernen. Darauf wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, von ausgeschiedenem Bariumsulfat getrennt und im Vakuum destilliert. Aus 300 ccm Lösung wurden so zunächst 250 ccm abdestilliert und dann nach jedesmaligem Zusatz von 100 ccm Wasser noch 6-mal 100 ccm. Das gesamte Destillat wurde auf 1 l aufgefüllt. 200 ccm vom Destillat wurden mit 29.5 ccm 0.10-n. Barytwasser titriert, entspr. 3.5 g flüchtiger Säuren (als Essigsäure ber.) auf je 6 g Acetol.

Identifizierung der überdestillierten Säuren: Die Essigsäure wurde als Silbersalz identifiziert. In einem Teil des Destillates wurde die Ameisensäure mit HgO zersetzt, worauf die Essigsäure durch nochmalige Destillation abgetrieben wurde. Aus dem so erhaltenen Destillat wurde dann die Essigsäure nach Einengen als Silbersalz isoliert. Das Salz wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

0.2350, 0.2184 g Sbst.: 0.1525, 0.1418 g Ag.

CH₃COOAg: Ber. Ag 64.65. Gef. 64.89, 64.94.

Die Ameisensäure wurde nach der HgO-Methode bestimmt: 200 ccm Destillat wurden mit 2 g HgO in einem Kolben mit eingeschlifften Rückflußkühler 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit 25.80 ccm 0.10-n. Barytwasser titriert. Die Differenz entspricht 0.1656 g Ameisensäure auf je 6 g Acetol. In einem Parallelversuch wurden 25.6 ccm 0.10-n. Barytwasser verbraucht.

II. Druck-Erhitzung von Dioxy-aceton mit Natriumbisulfit und schwefliger Säure.

Zunächst wurde ein orientierender Versuch angestellt, der zeigen sollte, inwieweit Dioxy-aceton die Stabilität des Sulfits beeinflusst. Gleichzeitig wurde dann die Konzentrations-Veränderung des Dioxy-acetons in der Reaktions-Mischung verfolgt. Das Versuchs-Ergebnis ist in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Dir.-Jodtiter, als SO ₂ ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g Dioxy- aceton/100 ccm
0	—	6.9	0.54	0.85	2.00
2.5	100	6.0	1.34	—	1.82
4	130	5.8	1.47	0.92	1.59
7	130	5.0	1.70	1.25	0.64
13	130	0.26	1.38	1.60	0.32
18	130	0.03	0.86	—	0.23
28	130	0.03	0.10	3.52	0.09

Es geht aus der Tabelle deutlich hervor, daß das Dioxy-aceton den Zerfall des Sulfits in weitgehendstem Maße beschleunigt. Schon nach 6-stdg. Erhitzen bei 130° beginnt die Schwefel-Abscheidung, und nach 9-stdg. Erhitzen waren von den ursprünglich insgesamt vorhandenen 7.44% SO₂ nur noch 1.64% zugegen. Auch der Dioxy-aceton-Gehalt war, wie sich mittels des

Reduktionsvermögens feststellen ließ, um etwa 84% gefallen. Es muß jedoch betont werden, daß der starke Rückgang der Dioxy-aceton-Konzentration nicht nur auf den oxydativen Abbau zurückzuführen ist, sondern, daß gleichzeitig eine Verharzung stattfindet, was sich durch die starke Dunkelfärbung der Lösung kenntlich macht.

Um die entstandenen Oxydationsprodukte nachzuweisen, wurde folgender Versuch angestellt.

500 ccm einer Dioxy-aceton-Bisulfit-Lösung von der Zusammensetzung 2 g Dioxy-aceton, 7.5 g Natriumbisulfit und 2 g schweflige Säure in 100 ccm wurden wie oben 25 Stdn. bei 130° druckerhitzt. Die Lösung wurde dann mit Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtrieren getrennt und im Perforator mehrere Tage mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wurde, nachdem der Äther auf dem Wasserbade vertrieben war, in Wasser aufgenommen und auf 250 ccm aufgefüllt. 10 ccm der Lösung verbrauchten 20.4 ccm 0.10-n. Barytwasser, entspr. 3.87 g Säuren, als Glykolsäure auf die ganze Menge berechnet. Die Glykolsäure wurde dann als Silbersalz identifiziert:

0.1306, 0.1428 g Subst.: 0.0773, 0.0845 g Ag.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOAg}$. Ber. Ag 59.00. Gef. Ag 59.19, 59.17.

Die Ameisensäure wurde nach der HgO-Methode bestimmt: 10 ccm der Lösung wurden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 1 Stde. im siedenden Wasserbade mit etwas HgO erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit 12.60 ccm 0.10-n. Barytwasser titriert. Die Differenz entspricht 0.891 g Ameisensäure.

III. Druck-Erhitzung von Dioxy-aceton mit schwefliger Säure.

So wie beim Monoxy-aceton in Versuch I wurde hier die Einwirkung von freier schwefliger Säure auf Dioxy-aceton bei höherer Temperatur und Druck untersucht. Die Konzentrations-Veränderungen der Reaktionsmischung gehen aus Tabelle VI hervor.

Tabelle VI.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt-Jodtitler, als SO_2 ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO_2 g/100 ccm	H_2SO_4 g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g Dioxy-aceton/100 ccm
0	—	3.45	0.51	—	2.00
2.5	100	2.25	1.09	—	1.54
4	130	1.98	1.38	—	0.23
7	130	1.92	1.25	0.18	0.23
13	130	1.86	0.96	0.37	0.23
18	130	1.66	0.70	—	0.23
28	130	0.90	0.42	1.58	0.16

Ein präparativer Versuch wurde mit 250 ccm einer Lösung von 2% Dioxy-aceton und 4% schwefliger Säure durchgeführt. Der Äther-Extrakt wurde nach dem Abtreiben des Äthers auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm der Lösung verbrauchten 11.6 ccm 0.10-n. Barytwasser, entspr. 2.21 g Säuren, als Glykolsäure auf die ganze Menge berechnet. Die Glykolsäure wurde auch hier als Silbersalz identifiziert. Ein Teil des wäßrigen Extraktes wurde

mit AgOH neutralisiert, auf dem Wasserbade eingeeengt und der Krystallisation überlassen.

0.0649 g Sbst.: 0.0384 g Ag.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOAg}$. Ber. Ag 59.00. Gef. Ag 59.17.

Die Ameisensäure wurde wieder nach der HgO-Methode bestimmt: 10 ccm des wäßrigen Extraktes wurden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit etwas HgO 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit 10.2 ccm 0.10-n. Barytwasser titriert. Die Differenz entspricht 0,0644 g Ameisensäure.

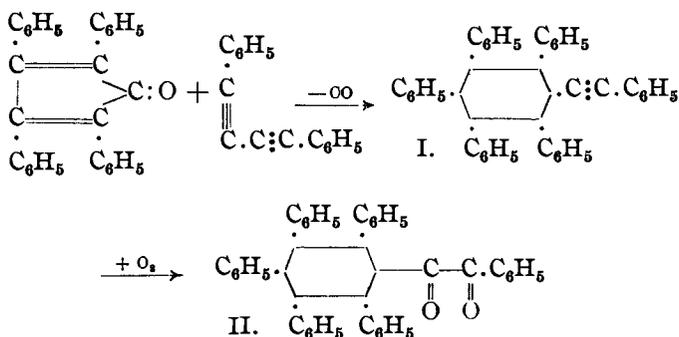
235. W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs: Hocharylierte aromatische Verbindungen (V. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 23. Mai 1935.)

In den voraufgegangenen Mitteilungen¹⁾ wurde das bei 263° (unkorr.) schmelzende 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol ausführlich beschrieben und durch Synthesen sichergestellt. Der von Wislicenus und Lehmann²⁾ erhaltene, bei 278° schmelzende Kohlenwasserstoff wurde inzwischen nach Vorschrift erhalten und erwies sich erwartungsgemäß als nicht identisch mit 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol. Es kommt für ihn, wenn er überhaupt ein Tetraphenyl-benzol darstellt, was sehr zu bezweifeln ist, nur noch die Formel des 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzols in Frage, die von Wislicenus ebenfalls in Betracht gezogen worden war.

Es wird nun weiter gezeigt, daß ebenso wie Mono-ene auch Diolefine und Diacetylene mit Tetracyclon³⁾ in Reaktion treten. Mit Diphenyl-diacetylen wurde das 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-tolan (I) erhalten, welches



durch Oxydation mit Chromsäure in das gelbe 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-benzil übergeht.

¹⁾ IV. Mitteil.: B. **67**, 2004 [1934]. III. Mitteil.: B. **67**, 1959 [1934]. Der in der 7. Zeile der Fußnote 3 beginnende Satz wird geändert in: Diese kanadische Notiz erschien nach der Arbeit von W. Dilthey u. W. Schommer.....

²⁾ A. **302**, 196 [1898].

³⁾ 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon-(1).