

**468. Wilhelm Traube und Fritz Kubbier: Über die Autoxydation der Metall-Komplexverbindungen der Gluconsäure (nach Versuchen von Waldemar Schröder).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 22. Oktober 1936.)

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> war festgestellt worden, daß aliphatische Polyoxy-Verbindungen vom Typus des Mannits und der Gluconsäure, die auch in ziemlich stark alkalischen Lösungen gegen Sauerstoff indifferent sind, die Fähigkeit zur Autoxydation erlangen, sobald ihren alkalischen Lösungen ein Kupfer- oder Eisensalz zugefügt wird. Da sich bekanntlich diese Schwermetallsalze in alkalischem Medium mit den oben genannten Polyoxy-Verbindungen quantitativ zu wohl charakterisierten, in Gestalt schwer löslicher Erdalkalisalze isolierbaren Metallkomplexen umsetzen, so ist wohl kein Zweifel daran möglich, daß der Metallkomplex der Polyoxy-Verbindung es ist, dem die der letzteren fehlende Fähigkeit zur Autoxydation zukommt.

Wie aus unserer voranstehenden Arbeit ersichtlich ist, bilden aliphatische Polyoxy-Verbindungen vom oben genannten Typus nicht nur mit Eisen und Kupfer, sondern auch mit Kobalt, Nickel, Mangan, Aluminium und noch einigen weiteren Metallen ebenfalls wohl charakterisierte Komplexsalze. Es erschien uns daher von Interesse, auch diese Metallkomplexe auf ihre Autoxydationsfähigkeit zu prüfen.

Bezüglich des Kobalts hatten bereits Colin und Liéven<sup>2)</sup> festgestellt, daß eine mit Kobaltsulfat versetzte alkalische Mannit-Lösung beim Schütteln mit Sauerstoff viel mehr des letzteren aufnimmt, als dem Übergang des zweiwertigen Kobalts in dreiwertiges entspricht. Wir stellten fest, daß das Gleiche der Fall ist, wenn der Versuch mit einer alkalischen, ein Kobalt(2)-Salz enthaltenden Gluconsäure-Lösung ausgeführt wird.

Hieraus ergibt sich also, daß der Mannit, die Gluconsäure und wahrscheinlich alle ähnlichen Polyoxy-Verbindungen in Gestalt auch ihrer Kobaltkomplexe autoxydabel sind. Das gleiche konnten wir auch noch für die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Komplexe der Gluconsäure mit Nickel und Mangan feststellen. Bezüglich der Autoxydationsfähigkeit des Aluminium-Komplexes der Gluconsäure waren unsere Versuche noch nicht eindeutig entscheidend; wenn eine solche vorhanden sein sollte, dann jedenfalls nur in sehr viel geringerem Ausmaße als bei den oben genannten andern Metallkomplexen.

Bei den Versuchen, die die Autoxydation der Komplexverbindungen der Gluconsäure mit Kobalt, Nickel und Mangan betrafen, und an die wir vergleichsweise auch solche mit Kupfer-Gluconsäure anschlossen, wurden bei etwa gleichbleibenden Gluconsäuremengen die OH-Ionen-Konzentration der Versuchslösungen sowie die Mengen der den letzteren zugefügten Metallsalze von Versuch zu Versuch verändert, um festzustellen, wie weit man mit den diesbezüglichen Mengen heruntergehen kann, ohne daß der Autoxydationsprozeß zum Stillstand kommt. Im Absorptionsgefäß herrschte bei allen im folgenden beschriebenen Autoxydationsversuchen immer ein gewisser Minderdruck, um zu vermeiden, daß etwaige Undichtigkeiten in der Apparatur bei

1) B. **43**, 763 [1910]; **44**, 3141 [1911]; **65**, 190 [1932].

2) Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 188 [1919].

den über längere Zeit fortgeführten Versuchen eine zu starke Gasabsorption vortäuschten. Nachstehende Tabellen zeigen die Ergebnisse mit alkalischen Kobalt- und Kupfer-Gluconsäure-Lösungen:

mg Glucon- säure	mg Kobalt- nitrat	Alkalimenge 150 ccm	Verbraucht. Sauerstoff in ccm <sup>3</sup> )
2146	2091	6-proz. NaOH	780
2150	992	6 „ „	731
2091	137	6 „ „	477
2084	96	6 „ „	298
2078	30	6 „ „	180
2039	5	6 „ „	0
2112	590	3 „ „	479
2154	710	1 „ „	336
2067	703	0.6 „ „	136
2083	603	3 „ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	238

Versuchstemperatur 38°; Versuchsdauer 20 Stdn.

mg Glucon- säure	mg Kupfer- chlorid	Alkalimenge 150 ccm	Verbraucht. Sauerstoff in ccm
2109	902	6-proz. NaOH	480
2078	223	6 „ „	360
2075	73	6 „ „	320
2028	4.5	6 „ „	140
2120	907	2 „ „	300
2081	887	1 „ „	200
2052	890	0.6 „ „	120
2040	833	0.5 „ „	20
2103	912	2.5 „ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130
2036	935	1 „ „	40

Versuchstemperatur 40°; Versuchsdauer je 20—22 Stdn.

Aus den Ergebnissen folgt, daß 1.) die Autoxydation auch bei einer OH-Ionen-Konzentration noch erfolgt, die derjenigen der Soda entspricht, und daß 2.) die Menge des komplex gebundenen Metalls weit herabgesetzt werden kann, beim Kupfer noch weiter als beim Kobalt.

Als Oxydationsprodukte konnten immer Kohlensäure und Ameisensäure nachgewiesen werden, und durch die Anreicherung an diesen Säuren ging natürlich die OH-Ionen-Konzentration in den Lösungen zurück. In einem Dauerversuch mit Kupfer-Gluconsäure nahm die Versuchslösung — zusammengesetzt aus 941 mg Gluconsäure, 976 mg Kupferchlorid und 150 ccm 6-proz. Sodalösung — bei einer Temperatur von 42° bei etwa 235-stdg. Schütteln mit Sauerstoff 280 ccm auf. Damit war die Autoxydation offenbar zum Stillstand gekommen, und die Lösung, deren p<sub>H</sub>-Wert infolge der Entstehung der sauren Oxydationsprodukte weit unter den der Soda gesunken war und sich dem des Bicarbonats genähert hatte, nahm auch beim weiteren Schütteln keinen Sauerstoff mehr auf.

<sup>3</sup>) Die Sauerstoffmengen, die für die Überführung des Kobalts in die 3-wertige Stufe dienen, sind in den oben verzeichneten Mengen nicht enthalten, sondern von der Gesamtmenge des während der Versuche aufgenommenen Sauerstoffs abgezogen.

Die Versuche über die Autoxydation der Nickel- und Mangan-Gluconsäure ergaben folgendes:

1.) Angew. 2121 mg Gluconsäure, 1647 mg  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , 150 ccm 4-proz. Natronlauge. Versuchsdauer 48 Stdn.; Temperatur  $46^\circ$ . Aufgenommener Sauerstoff 390 ccm.

2.) Angew. 2069 mg Gluconsäure, 1121 mg  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , 150 ccm 3.2-proz. Natronlauge, Versuchsdauer 48 Stdn.; Temperatur  $42^\circ$ . Aufgenommener Sauerstoff 160 ccm.

Bezüglich des Chemismus der Autoxydation in den hier behandelten Fällen hatten wir früher die Ansicht geäußert, daß der Sauerstoff sich zunächst an das komplex gebundene Metall anlagert und von dort aus die Polyoxy-Verbindung angreift. Man kann aber auch annehmen, daß durch die Aufnahme komplex gebundenen Metalls die Polyoxy-Verbindung leichter angreifbar durch Sauerstoff wird, indem dadurch — im Sinne der Wielandschen Dehydrierungstheorie — Wasserstoff bzw. Hydroxyl für die Reaktion mit Sauerstoff aktiviert wird. Wie die hier mitgeteilten Versuche zeigen, kann diese Aktivierung durch eine ganze Anzahl von Metallen bewirkt werden.

#### 469. Gunther Lock und Erwin Bayer: Über die Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen mit Zinnoxidulnatron.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

O. N. Witt<sup>1)</sup> hat in dieser Zeitschrift eine einfache Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Azo-Körpern aus Nitro-Derivaten angegeben, welche sich des Zinnoxidulnatrons bedient. Diese Arbeitsweise wird durch Darstellung von Azo-benzol, *o*, *o'*- und *p*, *p'*-Azo-toluol, *m*, *m'*-Azo-benzol-disulfonsäure usf. geprüft und auch in Lehrbüchern als „rascheste und sicherste“ zur Herstellung von Azo-Körpern aus Nitro-Derivaten empfohlen<sup>2)</sup>. B. Rassow und A. Becker<sup>3)</sup> verarbeiten so *o*-Nitro-toluol zu *o*, *o'*-Azo-toluol, das dann mit Zinkstaub und Natronlauge zu *o*, *o'*-Hydrazo-toluol reduziert wird.

In früheren Arbeiten<sup>4)</sup> wurde die Reduktion von *o*-Nitro-toluol mit Zinnoxidulnatron wiederholt, das erhaltene *o*, *o'*-Azo-toluol mit Kaliumpermanganat oxydiert und die entstandene Carbonsäure als Silbersalz mit Jodmethyl verestert, wobei aber nicht *o*, *o'*-Azo-benzoesäure-dimethylester, sondern *o*, *o'*-Azoxy-benzoesäure-dimethylester erhalten wurde. Die nähere Untersuchung ergab, daß das Reaktionsprodukt des *o*-Nitro-toluols mit Zinnoxidulnatron nicht *o*, *o'*-Azo-toluol, sondern *o*, *o'*-Azoxy-toluol war.

<sup>1)</sup> B. 18, 2912 [1885].

<sup>2)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 345 (Georg Thieme, Leipzig 1922); Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. organ.-chem. Laboratorien, Spez. Teil, S. 917 (Leop. Voß, Leipzig 1923); F. Ullmann, Organisch-Chemisches Praktikum, S. 43 (S. Hirzel, Leipzig 1908); L. Vanino, Handb. d. präparat. Chemie, Bd. II, S. 712 (H. Enke, Stuttgart 1923).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 334 [1911].

<sup>4)</sup> G. Lock, B. 68, 865 [1930]; Journ. prakt. Chem. [2] 188, 51 [1933].