

d) Versuche mit WO_3 und MoO_3 : Dieser Oxydationsverlauf des Cyankaliums ist ebenfalls gekennzeichnet durch Entwicklung von freiem N_2 , daneben durch Bildung eines Gemenges von Stickstoffverbindungen mit niederen Oxyden des Wolframs, sowie Auftreten von Wolframat, Kohlenoxyd und Kohlensäure, jedoch verläuft die Reaktion nicht quantitativ.

Beispiel: 0.25 g $\text{KCN} + 2.227 \text{ WO}_3$, das sind 2 $\text{KCN} : 5 \text{ WO}_3$, im Kohlensäurestrom 25 Min. bei $500\text{--}510^\circ$ erhitzt, liefern (korr.) 18.3 ccm = 46.6 % Stickstoff, sowie (korr.) 42.5 ccm = 54.1 % der ber. Menge Kohlenoxyd.

Der wasser-unlösliche Rückstand des Reaktionsgemisches bestand aus niederen Oxyden des Wolframs, sowie aus seinen Nitriden oder Oxy-nitriden, was nicht weiter untersucht wurde. Ein quantitativer Abbaubersuch dieser Nitride nach der Kjeldahl-Methode gelang nicht, da hierbei neben Ammoniak auch freier Stickstoff auftrat; jedenfalls wird durch die Bildung von Nitriden oder Oxy-nitriden eine quantitative Ausbeute an freiem Stickstoff verhindert. In einem quantitativen Nachweis konnte dann gezeigt werden, daß der gesamte Kaliumgehalt des Cyankaliums als Wolframat gebunden war. Ein ganz ähnliches Bild bietet die Oxydation des Cyankaliums mit Molybdäntrioxyd.

Als Beispiel sei hier wiedergegeben: 0.25 g $\text{KCN} + 1.383 \text{ g MoO}_3$, das sind 1 $\text{KCN} : 5 \text{ MoO}_3$, entwickeln nach 30 Min. bei $460\text{--}470^\circ$ (korr.) 25.4 ccm = 64.7 % der im KCN enthaltenen Menge Stickstoff, neben (korr.) 35.2 ccm oder 44.8 % Kohlenoxyd.

Zwar gelang eine Vergrößerung dieser Stickstoff-Ausbeute durch weitere Temperatur-Steigerung, ein vollständiger Umsatz ist aber aus denselben Gründen wie beim Wolfram nicht zu erzielen, ebenso wenig der Nachweis von Nitrit oder Nitrat.

Die ganze Versuchsreihe dieser Oxydationsmittel zeigt, daß der von ihnen abgegebene Sauerstoff nicht molekularer Natur ist, und daß demzufolge eine Oxydation des im Cyankalium vorhandenen Stickstoffs zu Nitrat nicht möglich ist, während dies der freie molekulare Sauerstoff bei $370\text{--}400^\circ$ vermag.

262. J. Meisenheimer und H. Jung: Über *l*-Arabinal.

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

(Eingegangen am 23. Mai 1927.)

Kürzlich erschien in diesen Berichten eine Mitteilung von M. Gehrke und F. X. Aichner¹⁾ über das Arabinal. Wir haben uns in Verfolgung ganz anderer Ziele mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt und berichten im Folgenden über unsere Ergebnisse²⁾, soweit sie von denen der genannten Autoren abweichen oder darüber hinausgehen. Unser Ausgangsmaterial bildete die käufliche *l*(+)-Arabiose. Diese verwandelten wir direkt in einer Operation durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Bromwasserstoff in guter Ausbeute (65–70 % d. Th.) in Aceto-bromarabinose. Die Reduktion zu Diacetyl-arabinal verlief den Angaben von Gehrke und Aichner analog. Verseifung mit Baryt lieferte das Arabinal als rasch krystallisierenden Sirup, der sich aus Benzol gut umkrystallisieren ließ. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei $81\text{--}83^\circ$ (nicht $51\text{--}52^\circ$); es ist

¹⁾ B. 60, 918 [1927].

²⁾ Dissertat. von H. Jung, Tübingen, der Fakultät vorgelegt im Juli 1926.

nicht hygroskopisch. Die Drehung fanden wir fast genau doppelt so groß ($[\alpha]_D^{19} = -202.8^\circ$; Gehrke und Aichner: $[\alpha]_D^{20} = -100.9^\circ$). Beim Stehenlassen mit sehr verdünnten Mineralsäuren bei 0° entsteht die Arabinose. Das Rohprodukt bildet einen gelben Sirup, der nicht ganz leicht krystallisiert; durch Anreiben mit kaltem Propylalkohol werden die Krystalle rein weiß und können aus Propylalkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt gegen 90° ; die Substanz ist durchaus nicht unbeständig, sondern vollkommen haltbar.

Beschreibung der Versuche.

l(+)-Aceto-bromarabinose.

C. S. Hudson und J. K. Dale³⁾ haben die *l*-Aceto-bromarabinose durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid auf *l*-Arabinose gewonnen, aber mit nur 15% Ausbeute. Die Ausbeute steigt auf das 4–5-fache, wenn man nach folgender Vorschrift⁴⁾ arbeitet: 10 g feinst gepulverte *l*-Arabinose werden mit 50 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt, auf 0° gekühlt und unter weiterer Eiskühlung trockner Bromwasserstoff in lebhaftem Strome eingeleitet. Eine Beimischung von Bromdämpfen zu dem Bromwasserstoff ist zu vermeiden. Wenn das Essigsäure-anhydrid mit Bromwasserstoff gesättigt ist, geht die Arabinose ziemlich rasch (innerhalb 5–10 Min.) in Lösung. Dabei ist kräftiges Umschütteln erforderlich, da sie sich sonst zu einer halbfesten, gelbgefärbten Masse zusammenballt, die nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Bei richtigem Arbeiten verschwindet die Arabinose bis auf ganz geringe Spuren. Man leitet nun noch eine weitere Viertelstunde Bromwasserstoff ein, verdünnt hierauf die dickflüssige, gelbe Lösung mit 150 ccm Chloroform und wäscht unter guter Kühlung 3-mal mit je 50 ccm Wasser. Dann wird im Scheidetrichter mit Natriumbicarbonat-Lösung bis zur neutralen Reaktion der Chloroform-Schicht und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Die farblose bis schwach gelbe Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Meistens erstarrt der Rückstand von selbst zu einem farblosen Krystallbrei. Sollte er nicht krystallisieren, so nimmt man den Sirup in wenig Äther auf, kühlt in einer Kältemischung und bringt ihn durch Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation. Die Krystallmasse wird abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen, bis sie nicht mehr klebrig ist. Man erhält so ein farbloses Präparat vom Schmp. $120-130^\circ$ in einer durchschnittlichen Ausbeute von 16 g. Für die weitere Verarbeitung auf Diacetyl-arabinal ist es genügend rein, völlige Reinigung ist mit großen Verlusten verbunden.

l-Diacetyl-arabinal.

Die Reduktion verläuft sehr glatt bei mehrstündigem Schütteln von Aceto-bromarabinose mit der 10-fachen Menge 50-proz. Essigsäure und dem doppelten Gewicht Zinkstaub bei etwa 0° . Das chemische Verhalten fanden wir den Angaben von Gehrke und Aichner entsprechend. 12-proz. Salzsäure ruft in der Kälte schöne Violettfärbung hervor. Chlor und Brom werden rasch addiert; beim Verdunsten des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) hinterbleiben farblose Sirupe, die uns nicht krystallisierten.

$C_9H_{12}O_5Cl_2$ (271.0) bzw. $C_9H_{12}O_5Br_2$ (359.9).

Ber. Cl 26.2 bzw. Br 44.4. Gef. Cl 26.7 bzw. Br 44.7.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 994 [1918].

⁴⁾ Die Ausarbeitung verdanke ich Hrn. Dr. Behringer.

Bei längerem Aufbewahren erleidet das Diacetyl-arabinal eine allmähliche Umwandlung, die sich in einer Verdickung zu erkennen gibt; ein 3 Monate altes Präparat war im Hochvakuum nur noch zur Hälfte überdestillierbar.

l-Arabinal.

14 g kryst. Baryt werden in 70 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und auf 0° gekühlt, wobei das meiste wieder auskrystallisiert. Dazu gibt man 7 g reines Diacetyl-arabinal und schüttelt unter öfterem Eintauchen in Eiswasser. Binnen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. tritt, wenn man die Temperatur langsam auf 5—10° steigen läßt, vollkommene Lösung ein. Aus der gelblich bis grünlich gefärbten Flüssigkeit wird der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, alles etwa $\frac{1}{4}$ Stde. auf 60° erwärmt, abgesaugt und das Filtrat im Vakuum bei 60° Bad-Temperatur eingedampft. Der Rückstand ist eine von Sirup durchsetzte Krystallmasse, bisweilen ist er auch völlig durchkrystallisiert. Er wird 3-mal mit je 70 ccm lauwarmem Alkohol extrahiert, die Auszüge werden im Vakuum eingedampft. Der hinterbleibende gelbliche Sirup krystallisiert leicht von selbst oder beim Impfen. Die Destillation des Rohsirups im Hochvakuum lieferte uns die ersten Impfkrystalle; sonst aber ist die Destillation nicht zu empfehlen, weil dabei eine geringe Zersetzung eintreten scheint, die zur Folge hat, daß die destillierten Präparate hygroskopisch sind. Weit vorzuziehen ist die Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol: Man kocht das Rohprodukt 4—5-mal mit je 20—30 ccm Benzol aus. Beim Erkalten scheidet sich das Arabinal in sehr schönen, in kaltem Benzol wenig löslichen, durchaus nicht hygroskopischen Krystallen aus. Ausbeute 3—3.2 g (85% d. Th.). Der Schmelzpunkt liegt bei 81—83°.

0.2571 g Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2-dcm-Rohr: $\alpha_D^{19} = -10.43^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -202.8^\circ$.

Das Arabinal krystallisiert in langen, spießigen, blendend weißen Nadeln, die häufig miteinander verwachsen sind. Gegen stärkere Säuren ist es sehr empfindlich (Zersetzung unter Abscheidung schwarzer Flocken), während sich beim Kochen mit verd. Natronlauge die Lösung nur leicht gelb färbt. An der Luft läßt es sich ganz unverändert aufbewahren; dagegen kam es einige Male vor, daß reine Krystalle, im Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt, allmählich zu einem Sirup zerflossen.

l-2-Desoxy-arabinose (*l*-Arabino-desose).

Die Reindarstellung dieser Substanz bereitete auch uns Schwierigkeiten. Sie entsteht aus dem Arabinal durch Einwirkung verdünnter Säuren, ist aber andererseits gegen Säuren äußerst empfindlich. Die Einwirkung der Säure muß daher unterbrochen werden, wenn das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung am größten geworden ist.

Die besten Ergebnisse lieferte uns folgendes Arbeitsverfahren: 3 g Arabinal werden in 50 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und die vollkommen wasserhelle Lösung in Eiswasser gestellt. Allmählich färbt sich die Lösung gelblich oder grünlich, indem gleichzeitig ein eigenartiger Geruch auftritt. Nach 3—4 Stdn. wird der Beginn einer Flockenbildung durch eine leichte Trübung bemerkbar. Nun wird sofort mit Barytwasser, zuletzt durch Schütteln mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach längerem Stehen wird das Bariumsulfat und -carbonat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Desose verbleibt als gelber Sirup (2 g), der manchmal beim Reiben,

meist erst nach dem Impfen krystallisiert. Das Rohprodukt ist noch sehr hygroskopisch, es wird mit 1 ccm Propylalkohol übergossen und bleibt damit einen Tag stehen; dann werden die Krystalle abgesaugt und sorgsam mit wenig kaltem Propylalkohol gewaschen, bis sie rein weiß sind. Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Präparat ist etwas über 1 g. Durch Ausziehen des Bariumsalz-Niederschlags mit kochendem Alkohol lassen sich nur noch geringe Mengen Desose gewinnen und am besten in Form des Benzyl-phenylhydrazons abscheiden. Eine beträchtlichere Menge Hydrazon (0.5 g) liefert die propylalkoholische Mutterlauge.

Die Desose schmeckt angenehm schwach süß. Sie beginnt bei 80° zu sintern und schmilzt bis gegen 90° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei weit höherer Temperatur vollkommen klar wird. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, etwas weniger in Propylalkohol, aus dem sie, wenn auch unter Verlusten, umkrystallisiert werden kann. Die Löslichkeit in Essigester ist gering, noch geringer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Alkalien bewirken in der Wärme Zersetzung unter Dunkelfärbung, desgleichen Säuren. Fehlingsche und alkalische Silber-Lösung werden in der Wärme stark reduziert. Fichtenholz, mit einer Desose-Lösung getränkt und der Einwirkung von Salzsäure-Dämpfen ausgesetzt, färbt sich grün.

3.440 mg Subst. (aus Propylalkohol umkrystallisiert): 5.630 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.
C₆H₁₀O₄ (134.1). Ber. C 44.75, H 7.51. Gef. C 44.64, H 7.67

Benzyl-phenyl-hydrazon.

2 g Roh-Desose werden in 5—10 ccm Alkohol gelöst und die äquivalente Menge freies Benzyl-phenyl-hydrazin zugegeben. Läßt man nun 1—2 Tage stehen, so scheidet sich bald das Hydrazon schön krystallisiert ab. Rascher und leichter krystallisiert es aus Propylalkohol. Die Krystalle werden mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 3—3.2 g (65 % d. Th.).

3.865 mg Subst.: 9.757 mg CO₂, 2.39 mg H₂O. — 2.520 mg Subst.: 0.203 ccm N (20°, 729 mm).

C₁₈H₂₂O₃N₂ (314.2). Ber. C 68.97, H 6.75, N 8.94. Gef. C 68.85, H 6.92, N 9.00.

Das Hydrazon krystallisiert in kräftigen, meist strahlenförmig angeordneten Nadeln. Es schmilzt bei 127—129° zu einer gelblichen Flüssigkeit, ist ziemlich leicht löslich in Äthylalkohol, etwas weniger in Propylalkohol, so gut wie gar nicht in Äther, Chloroform und Wasser.

Die Zerlegung des Hydrazons gelingt mit Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Benzoesäure: 1 g reines Hydrazon wird mit 0.8 g Benzaldehyd, 0.1 g Benzoesäure und 10 ccm Wasser zusammengebracht und das Ganze nicht länger als 1/4 Stde. am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Äther ausgeschüttelt und die eventuell filtrierte wäßrige Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein fast farbloser Sirup zurück, der beim Stehen im Exsiccator allmählich, namentlich beim Reiben mit dem Glasstab, krystallisiert. Ausbeute an Rohsirup 0.3 g (70 % d. Th.). Das teilweise krystallisierte Produkt, das man durch Verreiben mit wenig Propylalkohol reinigen kann, ist zum Impfen gut zu verwenden. Auf diese Weise haben wir uns die ersten Impfkryrstalle verschafft.