

wie auch in der Kälte unter starker Salzsäure-Entwicklung ein Körper, der jedoch wenig luft-beständig ist und unter HCl- und SO₂-Abspaltung in einen anderen, der krystallisiert erhalten wird, übergeht. Zur Darstellung läßt man 1 Mol. Tribenzoyl-glucose + CCl₄ mit 5 Mol. Thionylchlorid 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen; dann wird das Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Der entstandene Sirup wird an der Luft unter HCl- und SO₂-Abgabe fest und pulverisierbar. Zur Krystallisation löst man in wenig heißem Methylalkohol und läßt langsam abkühlen. Beim Animpfen fallen schöne Nadeln des Ringesters aus, die zwar noch etwas Chlor enthalten und einen um 2—3° zu niederen Schmelzpunkt zeigen, nach nochmaligem Krystallisieren aus Methylalkohol aber chlor-frei und rein sind. Der Körper kommt aus Methylalkohol sehr leicht, besonders beim raschen Abkühlen in dicken, amorphen Massen heraus, die viel Lösungsmittel und daher auch viel Verunreinigungen einschließen. Langsames Abkühlenlassen und Zusatz von Impfkristallen sind unbedingt nötig. In der Mutterlauge befindet sich noch eine größere Menge eines stark chlor-haltigen Produktes, das sich aber nicht krystallisiert erhalten ließ, und dessen Untersuchung daher zurückgestellt wurde. Der reine 1,2-Schwefligsäure-ester der Tribenzoyl-glucose schmilzt scharf bei 139—140°. Er ist ziemlich löslich in Methylalkohol, schwer in Ligroin und Benzol.

0.1578 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 3.240 mg Sbst.: 7.135 mg CO₂, 1.240 mg H₂O. — 0.2192 g Sbst.: 0.0950 g BaSO₄.

C₂₇H₂₂O₁₀S. Ber. C 60.21, H 4.13, S 5.95.
Gef. „ 60.08, 60.40, „ 4.28, 4.43, „ 6.00.

Der Körper dreht das polarisierte Licht stark nach links. 0.1167 g, in Chloroform zu 5 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr —6.38°; $[\alpha]_D^{18} = -136.7^\circ$.

270. Robert E. Lyons und Meredith E. Pleasant: Über die Reaktion des Nitro-benzols mit sekundären Alkoholen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Indiana University.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Lyons und Smith¹⁾ haben verschiedene Oxydationen von Seitenketten, wie z. B. im Benzylalkohol, mit Nitro-benzol ausgeführt, bei denen Benzoesäure, Azoxy- und Azobenzol als Hauptprodukte erhalten wurden. Schmidt und Schultz²⁾ beschreiben die Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol in Gegenwart von KOH zur Reduktion von Nitro-benzol zu Azoxybenzol. Spätere Forscher, einschließlich Rotarski³⁾, sowie Suter und Dains⁴⁾ haben die Untersuchung auf die Reduktion verschiedener aromatischer Nitroverbindungen durch höhere Alkoholate ausgedehnt. Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Versuche bezwecken die Reduktion des Nitro-benzols durch die sekundären Alkohole Isopropylalkohol und Benzoin; wir haben uns bemüht, qualitativ und quantitativ das Schicksal aller bei diesem Typus von doppelter Umsetzung an der Reaktion beteiligten Substanzen zu verfolgen.

¹⁾ Lyons und Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3165 [1926].

²⁾ Schmidt und Schultz, B. **12**, 484 [1879].

³⁾ Rotarski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 569 [1905].

⁴⁾ Suter und Dains, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2733 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Der Apparat: Ein 3-halsiger Rundkolben aus gehärtetem Glas von 500 ccm Inhalt wurde mit einem durch Quecksilber verschlossenen Rührer versehen, der durch einen Motor mit 48 Umdrehungen in der Minute betrieben wurde. Der eine Hals des Kolbens war mit einem Tropftrichter versehen, an den anderen schloß sich ein wasser-gekühlter Rückflußkühler an.

I. Die Reaktion des Nitro-benzols mit Isopropylalkohol.

Aus den Arbeiten von Lyons und Smith, sowie von Lyons und Fletcher⁵⁾ über Benzylalkohol geht hervor, daß die Reaktion durch folgende Gleichung dargestellt werden kann: $3 \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2 \rightarrow 3 \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}.$

1. 10 g Isopropylalkohol und 5.2 g pulverisiertes Ätznatron wurden in dem 3-halsigen Kolben miteinander verrührt; dann wurden durch den Trichter tropfenweise 20.5 g Nitro-benzol hinzugefügt. Das Gemisch wurde 4 Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die Probe auf Aceton und Anilin im Destillat war positiv, auch waren Spuren von Azoxy- und Azobenzol anwesend.

2. Die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen basierten auf der Gleichung: $3 \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2 \rightarrow 3 \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$ Ein Gemisch von 10 g Isopropylalkohol, 5.2 g Nitro-benzol und 10 ccm Xylol, wie vorher zubereitet, wurde 4 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt. Das mit Wasser verdünnte Gemisch wurde in einen mit Marke versehenen Literkolben überführt, mit Salzsäure angesäuert und zur Trennung des Anilins vom Xylol stark geschüttelt; dann wurde bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt (die Xylol-Schicht über der Marke).

Das Anilin wurde in einem aliquoten Teil der wäßrigen Lösung durch Titration mit 0.1-n. Na-Nitrit, das Aceton in einem anderen aliquoten Teil durch langsames Zufügen eines bekannten Überschusses 0.1-n. Jod-Lösung und Alkalisich-machen mit NaOH bestimmt. Nach 5 Min. wurde der Überschuß des NaOH mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, das überschüssige Jod durch Titration mit 0.1-n. Na-Thiosulfat ermittelt und die Menge des Acetons aus dem Gewicht des Jods, das zur Bildung von Jodoform verbraucht war, berechnet. Gef. Aceton 1.30 g oder 13.4 %, Anilin 1.37 g oder 26.7 %.

Die experimentellen Daten zur Bestimmung der Reaktions-Bedingungen für die maximalen Ausbeuten an Anilin und Aceton sind in den Tabellen I—IV gegeben.

Tabelle I: Einfluß einer Verlängerung der Zeit des Erhitzens.

Reaktions-Komponenten: Isopropylalkohol: 10 g, Nitro-benzol: 6.8 g.

Versuch Nr.	Zeit Stdn.	NaOH g	Anilin g	Aceton g	Anilin %	Aceton %
2	4	5.2	1.37	1.3	26.7	13.4
3	8	5.2	1.53	0.97	29.7	10.0
4	8	10.4	3.42	1.36	66.6	14.1
5	12	10.4	2.93	1.08	56.9	11.3

Verlängerung der Dauer des Erhitzens auf über 8 Stdn. führte zu sinkenden Ausbeuten an Anilin und Aceton.

⁵⁾ W. A. Fletcher, unveröffentlichte Dissertation, Indiana University, 1927.

Tabelle II: Einfluß einer Veränderung der NaOH-Menge.

Reaktions-Komponenten: Isopropylalkohol: 10 g, Nitro-benzol: 6.8 g, Xylol: 10 ccm.
Zeit des Erhitzens auf dem Wasserbade: 8 Stdn.

Versuch Nr.	NaOH g	Anilin g	Aceton g	Anilin %	Aceton %
3	5.2	1.53	0.97	29.7	10.0
6	7.8	2.63	1.11	50.6	11.4
4	10.4	3.42	1.36	66.6	14.1
7	15.6	2.94	0.92	57.3	9.4
8	20.8	3.38	1.30	65.8	13.5

Die größten Ausbeuten, sowohl an Anilin wie an Aceton, wurden mit 10.4 g NaOH erreicht.

Tabelle III: Einfluß einer Steigerung der Isopropylalkohol-Menge über die molekulare.

Reaktions-Komponenten: Isopropylalkohol: 15 g, NaOH: 12.8 g, Nitro-benzol: 6.8 g, Xylol: 10 ccm, Zeit: 8 Stdn.

Versuch Nr.	Isopropyl-alkohol g	Anilin g	Aceton g	Anilin %	Aceton %
4	10.0	3.42	1.36	66.6	14.1
9	15.0	2.58	0.83	50.3	5.7

Der 50-proz. Überschuß an Isopropylalkohol verminderte sowohl die Ausbeute an Anilin, wie die an Aceton.

Rotarski⁶⁾ gibt an, daß die aromatischen Nitroverbindungen durch Na-Alkylate am vollständigsten bei niedrigen Temperaturen reduziert werden. Versuch Nr. 4 wurde deshalb ohne Erhitzen wiederholt, und nach 8-stdg. Rühren blieb das Gemisch 5 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen; es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen die Ausbeute an Anilin 22.1% und die an Aceton 6.8% war.

Tabelle IV: Einfluß einer Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Wasser-freies Cu-Sulfat, Na-Pyrophosphat und aktivierter ungelöschter Kalk⁷⁾ wurden als wasser-entziehende Mittel im Gemisch mit den Reaktions-Komponenten angewandt, ausgenommen Versuch 4 und 3, wie in der Tabelle angegeben.

Versuch Nr.	Wasser-entziehendes Mittel g	NaOH g	Xylol ccm	Anilin g	Aceton g	Anilin %	Aceton %
10	5.5 CuSO ₄	5.2	20	1.57	1.04	30.5	10.7
11	10.0 Na ₄ P ₂ O ₇	5.2	15	1.40	1.30	27.1	13.3
3	—	5.2	10	1.53	0.97	29.7	10.0
12	8.0 CaO	10.4	100	2.89	0.96	56.2	9.9
4	—	10.4	80	3.42	1.36	66.6	14.1

Die Ausbeuten an Anilin und Aceton waren weder durch Cu-Sulfat, noch durch Na-Pyrophosphat wesentlich verändert. Die geringe, in Versuch 12

⁶⁾ Rotarski, l. c.

⁷⁾ Wasser-haltiger Kalk, der auf ca. 600° erhitzt und im Exsiccator aufbewahrt wird.

erhaltene Aceton-Menge liegt vielleicht zum Teil an der Umwandlung des Acetons in Mesityloxyd und Phoron durch CaO (vergl. Fittig⁸⁾, Hoffman⁹⁾ und Raikow¹⁰⁾).

Da die höchste Ausbeute an Aceton nur 14.1% der theoretischen war, erschien es wahrscheinlich, daß etwas von dem gebildeten Aceton weiter oxydiert worden ist, entweder zu Ameisensäure, Kohlensäure, Essigsäure oder Oxalsäure. Qualitative Versuche, die mit dem Reaktionsgemisch von Versuch 4 angestellt wurden, erwiesen die Gegenwart von Ameisen- und Oxalsäure, aber nicht die der Essigsäure.

Es ist also experimentell bewiesen, daß Nitro-benzol in Gegenwart von NaOH Aceton leicht oxydiert, und daß die Reaktionsprodukte dieselben sind, wie die der Einwirkung von Nitro-benzol auf Isopropylalkohol, nämlich Oxalsäure, Ameisensäure, Anilin und eine geringe Menge Azoxybenzol. Die Tatsache, daß Azoxybenzol unter diesen Bedingungen nicht mit Aceton reagiert, wurde experimentell festgelegt.

Die Oxydation und der Verlust eines Teils des aus Isopropylalkohol gebildeten Acetons ist dem Nitro-benzol zuzuschreiben: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{HOOC} \cdot \text{COOH} + \text{H} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Die höchste, in den beschriebenen Versuchen erreichte Ausbeute an Anilin war 66.6%. Es wurden auch geringe Mengen von Azoxybenzol gefunden, Azobenzol jedoch war nicht nachzuweisen.

Es wurde daraufhin untersucht, ob Azoxybenzol unter den in dieser Arbeit angewandten Reaktions-Bedingungen weiter reduziert werden konnte, 1. durch Isopropylalkohol und 2. durch Aceton. In allen Fällen wurde das Azoxybenzol unverändert wiedererhalten, und die Proben auf Ameisen- und Oxalsäure waren negativ. Daher muß das gebildete Azoxybenzol unverändert im schließlich erhaltenen Reaktions-Gemisch erscheinen. Zur Darstellung des wirklichen Reaktions-Verlaufs zwischen Nitro-benzol und Isopropylalkohol unter den angegebenen Reaktions-Bedingungen wird die folgende Gleichung vorgeschlagen: $3 \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 + 8 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \rightarrow 6 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{HOOC} \cdot \text{COOH} + 3 \text{H} \cdot \text{COOH}$.

II. Die Reaktion von Nitro-benzol mit Benzoin.

Die Oxydation von Benzoin durch verschiedene Agenzien wurde zuerst von Zincke¹¹⁾ untersucht, der über die Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure aus Benzoin durch Erhitzen mit K-Bichromat oder K-Permanganat und verd. Schwefelsäure berichtet. Mit verd. Salpetersäure oder Arsensäure stellte er keine Reaktion fest. Beilstein¹²⁾ gibt an, daß Salpetersäure Benzoin zu Benzil oxydiert.

Benzoin stellt einen interessanten Typus für die Oxydation mittels einer aromatischen Nitroverbindung dar, insofern als es sowohl eine sekundäre Alkohol- wie eine Ketongruppe enthält. Betrachtet man die Ergebnisse der Reaktion zwischen Nitro-benzol und Isopropylalkohol, so kommt man

⁸⁾ A. 110, 32.

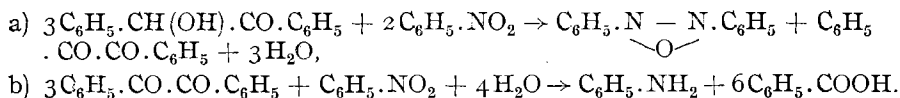
⁹⁾ Hoffman, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 722.

¹⁰⁾ Raikow, Chem.-Ztg. 37, 1455.

¹¹⁾ Zincke, B. 4, 1839 [1871].

¹²⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., 8, 168.

zu der Annahme, daß die Reaktion zwischen Nitro-benzol und Benzoin in zwei Stufen, wie folgt, verlaufen sollte:



1. 10 g Benzoin, 4,8 g gepulvertes Na-Hydroxyd und 50 ccm Toluol werden in dem Reaktionskolben sorgfältig mittels eines mechanischen Rührers vermischt und in einem Paraffin-Bade 15 Min. auf 120° erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Zimmer-Temperatur abgekühlt war, wurden 3,9 g Nitro-benzol langsam durch einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert und dann 2¹/₂ Stdn. auf 110° erhalten. Eine qualitative Untersuchung des Reaktions-Gemisches wies Azoxybenzol, Benzoessäure, eine geringe Menge unveränderten Nitro-benzols und eine Spur Azobenzol nach. Weder Benzil noch Anilin konnten gefunden werden.

Um die Menge der Benzoessäure quantitativ zu bestimmen, wurde durch Zusatz von Wasser zum Reaktions-Gemisch das Na-Benzozat gelöst. Das Azobenzol verblieb in der oberen Toluol-Schicht und wurde mittels eines Scheidetrichters entfernt. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Na-Benzozat-Lösung wurde mit HCl angesäuert. Nachdem die Säure aus der wäßrigen Lösung wieder ausgefallen war, wurde sie getrocknet, gewogen und das Gewicht auf 2,9 g Benzoessäure pro 100 ccm Filtrat korrigiert. Die Ausbeute an Benzoessäure betrug 81 %.

2. 10 g Benzoin, 4,8 g NaOH und 80 ccm Toluol wurden gemischt und wie in Versuch 1. 5 Stdn. erhitzt. Hierdurch wurde keine Erhöhung der Benzoessäure-Menge erreicht.

3. 10 g Benzoin, 9,6 g NaOH und 80 ccm Toluol wurden gemischt und wie in Versuch 1. 2¹/₂ Stdn. erhitzt. Bei diesem Versuch wurde bei einem Überschuß von Alkali Benzoessäure mit 100% Ausbeute erhalten. Das Hauptreaktionsprodukt des Nitro-benzols war Azoxybenzol, obgleich auch etwas Azobenzol gebildet wurde. Anilin war qualitativ nicht nachzuweisen.

Die Reaktion zwischen Benzoin und Nitro-benzol unter den beschriebenen Reaktions-Bedingungen könnte mithin durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $3\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 4\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} - \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 6\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$.

Bloomington, Indiana, U. S. A., 5. April 1929.

271. Werner Kuhn:

Messung der optischen Drehung im äußeren Ultraviolett.

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

(Eingegangen am 3. Mai 1929.)

Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge steht bekanntlich in sehr enger Beziehung zum Absorptionsspektrum eines Stoffes, denn Cotton hat ja zuerst gezeigt, daß die Zentren der anomalen Rotationsdispersion mit der Lage der Absorptionsbanden zusammenfallen. Es ist nach diesem Befunde und nach anschließenden ähnlichen Arbeiten anderer Forscher klar, daß eine Vertiefung