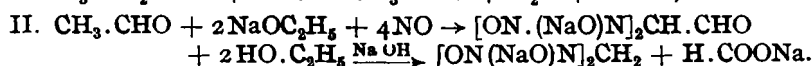
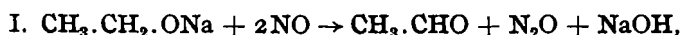


82. Heinrich Wieland und F. N. Kerr: Über die Reaktion von Alkoholaten mit Stickoxyd (II. Mitteil.).

[Aus d. chem. Laborat. der Bayr. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1930.)

Im vorigen Jahre wurde die Umsetzung von Äthylat in alkoholischer Lösung mit Stickoxyd genauer untersucht¹⁾. Es konnte gezeigt werden, daß dabei der Alkohol zu Aldehyd dehydriert wird (I) unter Übergang von NO in N₂O. Der Aldehyd wird dann gemäß der von W. Traube entdeckten und ausführlich untersuchten Reaktion in Methylen-diisonitramin-Salz und Formiat umgewandelt (II):



Die Reaktion der einwertigen Alkoholate haben wir an zahlreichen Beispielen genauer untersucht. Wir haben zuerst einige primäre Alkohole

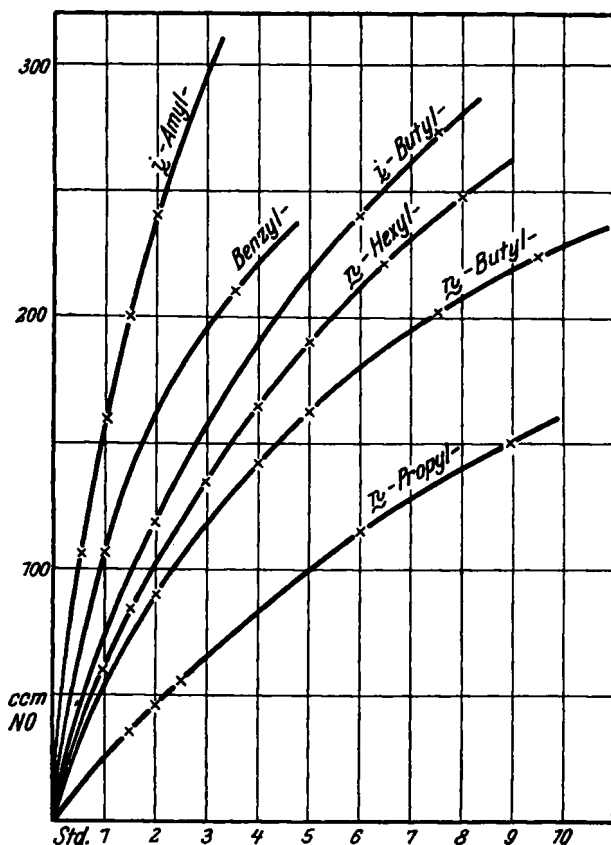


Fig. 1. NO-Aufnahme primärer Alkoholate.

¹⁾ B. 61, 2282 [1928].

der Fettreihe herangezogen, nämlich *n*-Propylalkohol, *n*-Butylalkohol, Iso-butylalkohol, Iso-amylalkohol, *n*-Hexylalkohol, ferner Benzylalkohol. Von sekundären Alkoholen wurden studiert: Die offenen: Isopropylalkohol, Methyl-phenyl-carbinol, Benzhydrol, die cyclischen: Cyclohexanol, Borneol, Menthol. Von ungesättigten Alkoholen: Zimtalkohol und Allylalkohol.

Am Beispiel des Äthylalkohols wurde zuerst festgestellt, daß nur das Äthylat, nicht aber der freie Alkohol mit Stickoxyd in Reaktion tritt. In dem Maße, in dem das in absol. Alkohol gelöste Äthylat durch hinzugefügtes Wasser zerlegt wird, nimmt die NO-Aufnahme ab, um bei Gegenwart von 2 Mol. H_2O vollständig zum Stillstand zu kommen.

Die bereits mitgeteilte Beobachtung, daß Methylat — im Gegensatz zu allen andern untersuchten einwertigen Alkoholaten — nicht im geringsten mit Stickoxyd reagiert, haben wir durch neue Versuche bestätigt. Die Aussicht, darauf fußend, Methylalkohol als Lösungsmittel für die Umsetzung anderer, höherer Alkoholate benutzen zu können, hat sich nicht verwirklichen lassen, da das Metall in diesem Falle vom Methylalkohol übernommen wird. Auch das Versagen dieser Anordnung zeigt, daß nur das Alkoholat mit Stickoxyd in Reaktion tritt.

Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Alkohols haben sich einige Gesetzmäßigkeiten ergeben, die in Fig. 1 und 2 kurvenmäßig zur Anschauung gebracht sind. Es zeigt sich, daß die primären Alkoholate mit verzweigter Kette rascher reagieren, als die normalen. Außerdem wirkt die Nachbarschaft ungesättigter Gruppen — der Benzolkern im Benzylalkohol, die Doppelbindungen im Zimt- und Allylalkohol — beschleunigend auf die Umsetzung ein. Die sekundären Alkohole übertreffen allgemein die primären hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit; vergl. dazu die Kurven auf Fig. 1 und 2.

Die Reaktion führt in der ersten Stufe zum Aldehyd oder Keton gemäß dem oben gegebenen Schema I. Ihr schließt

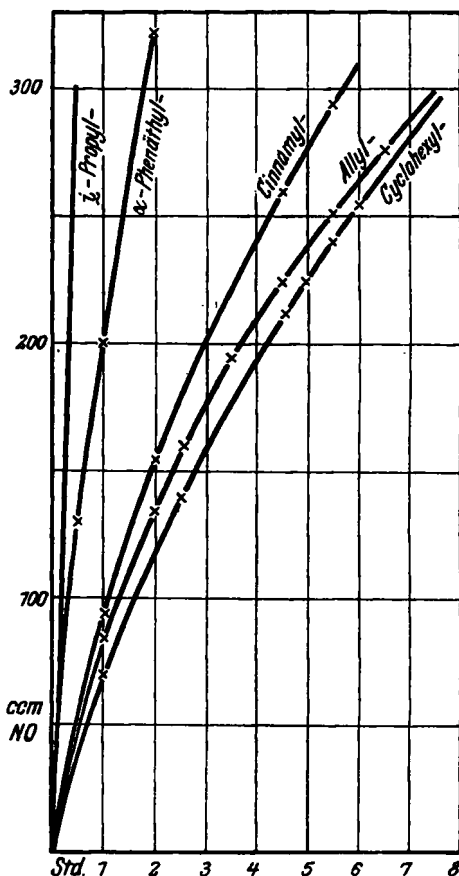
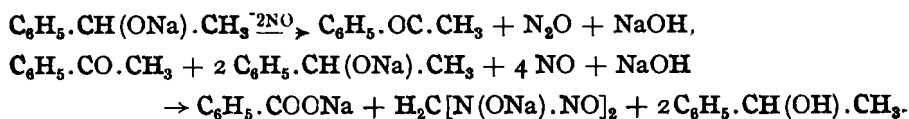


Fig. 2. Alkoholate ungesättigt. u. sekund. Alkohole.

sich, mit bedeutend größerer Geschwindigkeit, die Traubescche Reaktion nach II an, und zwar in allen Fällen, in denen der Carbinolgruppe benach-

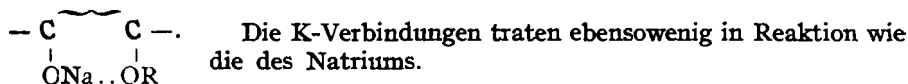
bart noch Wasserstoff am Kohlenstoff sich befindet. Als Endprodukte treten daher bei den Alkoholaten der primären Alkohole Formiat und das Natriumsalz des um ein C-Atom ärmeren Di-isonitramins auf.

Bei den analog gebauten sekundären Alkoholen nimmt die Reaktion den gleichartigen Verlauf. So erhält man aus Na-Isopropylat über Aceton Methylen-diisonitramin-natrium und Acetat, aus dem Alkoholat von Methyl-phenyl-carbinol über Acetophenon ebenfalls Methylen-di-isonitramin-Salz und Benzoat:



Vom Cyclohexanol aus kommt man auf diese Weise über Cyclohexanon unter Aufspaltung des Ringes zum Trinatriumsalz der ϵ -Di-isonitramin-capronsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{ONa})\cdot\text{NO}]_3$.

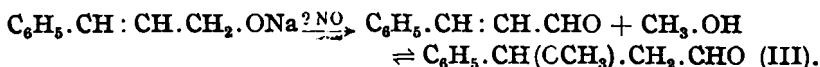
Die Erwartung, die Reaktion der Alkoholate mit Stickoxyd werde sich auch auf die mehrwertigen Alkohole, namentlich die Kohlehydrate, übertragen lassen, hat sich leider nicht erfüllt. Die Alkoholate von Glykol, Hydrobenzoin und Glycerin ließen sich mit Stickoxyd in keiner Weise zur Reaktion bringen. Auch wenn die OH-Gruppen nicht an benachbarten C-Atomen stehen, wie beim Trimethylenglykol und bei den beiden stereoisomeren Chiniten, läßt sich keine Umsetzung erreichen. Dasselbe gilt für halbseitig verätherte zweiwertige Alkohole, wie β -Methoxy- und -Phenoxy-äthylalkohol, die geprüft wurden. Es besteht also die bemerkenswerte Tatsache, daß die Gegenwart eines zweiten O-Atoms im Molekül, nicht nur als OH, sondern auch als CCH_3 , OC_6H_5 , ohne Rücksicht auf die relative Stellung, die Umsetzung eines Alkoholats mit Stickoxyd vollkommen verhindert. Vielleicht ist die Erklärung hierfür darin zu suchen, daß innerhalb des Moleküls zwischen dem Natrium und dem zweiten Sauerstoff Beziehungen bestehen und daß so die Bindung des Metalls verstärkt ist:



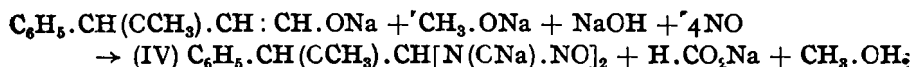
Die Reaktion der ungesättigten Alkohole: Die ungesättigten primären Alkohole, Zimtalkohol und Allylalkohol, ließen nur eine Dehydrierung zur Stufe des Aldehyds voraussehen, bei der gemäß Gleichung I auf S. 570 2 Mole NO aufgenommen werden sollten. In Wirklichkeit wurden im ganzen 6 Mole NO verbraucht, wie es zu erwarten wäre, wenn sich dem Vorgang I die Traubesche Reaktion (II) mit ihrem Bedarf von 4 NO anschließt. Bei der genau studierten Reaktion des Zimtalkohols ließ sich das Di-isonitramin-Salz als solches wie in Gestalt seines Methylesters isolieren. Die gleichen Produkte konnten vom Zimtaldehyd und vom Benzalacetophenon aus, die unter den angewandten Bedingungen beide der Traubeschen Reaktion zugänglich sind, erhalten werden.

Der Methylester enthält 3 OCH_3 -Gruppen, das Natriumsalz deren eine. Die Reaktion findet demnach ihre Aufklärung darin, daß sich unter der Wirkung des Alkoholats — es wurde hier in methylalkoholischer Lösung ge-

arbeitet — ein Mol. Methylalkohol an die Doppelbindung des primär entstandenen Zimtaldehyds angelagert hat:



β -Methoxy-hydrozimtaldehyd (III), der im Gleichgewicht mit den Komponenten seiner Entstehung sich befindet, setzt sich als Enolat sehr rasch mit NO zu Formiat und dem Di-isonitramin-Salz IV um:



Bildet an Stelle von Methyl-Äthylalkohol das Lösungsmittel, entsteht die IV entsprechende Äthoxyverbindung. Es ist ohne weiteres verständlich, daß der analoge Reaktionsgang vom Benzal-acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus die gleichen Endprodukte liefert, mit dem Unterschied natürlich, daß an Stelle von Formiat Benzoat abgespalten wird.

Beschreibung der Versuche.

Zur Methodik: In den meisten Fällen löste man das Natrium (0.5 g) in einem Überschuß des reinen, sorgfältig von Wasser befreiten Alkohols in der Schüttelbirne auf. Die Reaktions-Lösungen, die man so erhielt, waren häufig sehr dickflüssig und aus diesem Grunde für die Schüttel-Operation, der sie unterworfen werden sollten, nicht besonders geeignet. Methylalkohol ließ sich, wie bereits erwähnt, als Verdünnungsmittel nicht verwenden. Man kommt aber auch zum Ziel, wenn man das Alkoholat in Benzol aus seinen Bestandteilen darstellt und in Suspension mit Stickoxyd schüttelt. In dieser Form wird man die Reaktion vielleicht auch für Zwecke der Konstitutions-Ermittlung manchmal heranziehen können, wie etwa in der Gruppe der Sterine.

Während beim Arbeiten in der Lösung des Alkohols als Produkt der Hydrierung von NO so gut wie ausschließlich Stickoxydul entsteht, bleibt beim Suspensions-Verfahren das Hyponitrit als solches erhalten und kann, wie z. B. im Fall des Benzhydrols, bequem isoliert werden.

Es sei noch erwähnt, daß ebenso wie in der früheren Arbeit die quantitative Bestimmung der NO-Aufnahme in der Weise vorgenommen wurde, daß man nach Abschluß der Reaktion die Verminderung des Gesamtvolumens am Gasometer ablas und zudem noch die Gasphase in der Schüttelbirne — auf NO und N₂O — analysierte.

I. Primäre Alkohole.

Äthylalkohol: Es ist hier lediglich die mitgeteilte Beobachtung zu belegen, nach der schon geringer H₂O-Gehalt die Reaktion von Alkoholat mit Stickoxyd verhindert.

3 g Natrium wurden in 120 ccm völlig wasser-freien Alkohols gelöst, je 20 ccm dieser Äthylat-Lösung wurden, nach Zugabe zunehmender Mengen von H₂O unter Stickoxyd geschüttelt. Nach 3 Stdn. waren jeweils nachstehende Mengen NO aufgenommen. Die Temperatur war, wie bei allen Versuchen, 20—21°.

Zugefügtes H ₂ O in ccm	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Proz.-Geh. an Alkohol	100	99	98	97	96	95
ccm NO	197	110	65	25	0	0

0.4 ccm H₂O ist die zur Hydrolyse des Äthylats stöchiometrisch erforderliche Menge.

n-Propylalkohol: Ansatz mit 0.5 g Na und 20 ccm Alkohol. Der Verlauf der NO-Aufnahme geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor:

Zeit (Stdn.)	0.5	1.5	2.0	2.5	6.0	7.0	9.0
ccm NO	25	36	46	56	116	124	150

Da die Reaktion sich infolge des gebildeten Stickoxyduls stark verlangsamte, wurde ihr Abschluß erst nach 2-tägigem Schütteln erreicht. NO-Aufnahme 420 ccm.

Von dem in der Birne enthaltenen Gas (230 ccm) wurden 49.0 ccm zur Analyse entnommen. Sie enthielten 13.7 ccm N_2O und 35.3 ccm NO. Demgemäß waren 486 ccm (red. 424) NO verbraucht, berechnet 480 ccm (auf 1 Na 2 NO gemäß Gleichg. I u. II auf S. 570). Statt 480/6 = 80 ccm N_2O wurden 64.4 ccm gefunden.

Der Inhalt der Schüttelbirne wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Kochen abdestilliert. Der Rückstand wurde in 2 Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde unter Eiskühlung mit verd. Essigsäure genau neutralisiert; dann fällte man mit Bleiacetat das Isonitramin aus, wusch das Bleisalz mit Wasser und Alkohol und trocknete es bei 60°.

0.1164 g: 0.0737 g Pb.

$CH_3 \cdot CHN_2O_2Pb$. Ber. Pb 58.50. Gef. Pb 59.02.

Die andere Hälfte der Lösung wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd geschüttelt, zur Entfernung des Di-isonitramins. Das davon freie Filtrat wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und zur Abtrennung der Ameisensäure destilliert. Im Destillat war mit $HgCl_2$ leicht deren Nachweis zu erbringen.

Die Beseitigung des Isonitramin-Salzes wurde ausgeführt, um die Identifizierung der Ameisensäure nicht durch Produkte der Zersetzung des freien Isonitramins zu gefährden.

n-Butylalkohol:

Messung der NO-Aufnahme: Stdn.	1	2	3	4	5	7.5	8.5	9.5
ccm NO	60	90	124	144	162	204	215	224

End-Absorption: 410 ccm. Analyse des Gases in der Birne: 49.8 ccm bestanden aus 36.0 ccm NO und 13.8 ccm N_2O .

ccm NO-Verbrauch Ber. 480. Gebild. N_2O . Ber. 80.

Gef. 421 (red.)

Gef. 57.1 (red.).

Das amorphe Natriumsalz, das entstanden war, wurde abzentrifugiert, in Wasser gelöst und nach vorsichtiger Neutralisation durch verd. Essigsäure mit $AgNO_3$ gefällt. Das farblose, nicht kristallisierte Silbersalz wurde nach dem Trocknen bei 60° im Vak. analysiert.

0.1910 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

$C_2H_5 \cdot CH(N_2O_2Ag)_2$. Ber. Ag 57.16. Gef. Ag 56.89.

iso-Butylalkohol:

NO-Aufnahme: Stdn.	1	2	3.5	6	7.5
ccm NO	75	118	180	240	276

Die Reaktion wurde nach 2 Tagen abgebrochen, da in der sehr viscosen Lösung die weitere Aufnahme sehr schleppend vor sich ging. Es waren bis dahin 355 ccm NO aufgenommen. In der Birne waren 55.3 ccm N_2O enthalten, NO-Verbrauch demnach 410 ccm (red. 362), denen 68 ccm N_2O entsprechen würden.

iso-Amylalkohol:

NO-Aufnahme: Stdn.	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
ccm NO	90	162	200	242	280

Die Lösung war sehr dickflüssig. 15 ccm des in der Birne enthaltenen Gases wurden mit Wasserstoff auf 49.5 ccm gebracht und das Gemisch in der Drehschmidt-Capillare bis zur Volumkonstanz zur Reaktion gebracht. Volum-Abnahme 20.1 ccm. Darnach enthielten die 15 ccm 4.8 ccm N₂O, im ganzen waren 74.5 ccm davon entstanden.

n-Hexylalkohol:

NO-Aufnahme: Stdn. ...	0.5	1.5	3.0	4.0	5.0	6.5	8.0
ccm NO ..	45	84	135	165	190	220	248

Endabsorption nach 2 Tagen: 430 ccm. In der Birne befanden sich 67.0 ccm N₂O, daher Gesamtaufnahme an NO 497 ccm (red. 438), statt 480 (red.).

Bei den 3 zuletzt behandelten Alkoholen wurden die entstandenen Di-isonitramin-Salze nicht näher untersucht, sondern nur durch die unlöslichen Ag-Salze qualitativ nachgewiesen.

Benzylalkohol: Der Alkohol wurde durch längeres Schütteln mit verd. Lauge, hierauf mit konz. Bisulfit-Lösung und nochmals mit Lauge von Benzoesäure und Benzaldehyd vollständig befreit. In 20 ccm des vollkommen trockenen Präparates wurden wie gewöhnlich 0.5 g Natrium aufgelöst. Die NO-Aufnahme kam wegen der starken Viscosität der Lösung nach 3.5 Stdn. zum Stillstand.

nach Stdn. ..	1	1.5	2.0	3.5
NO-Aufnahme	108	144	172	223

Nach der Gasanalyse enthielt die Birne 109.5 ccm N₂O. Gesamtaufnahme an NO demnach 343.5 ccm (red. 292). Infolge sekundärer Cannizzaroscher Reaktion war der gebildete Benzaldehyd zum großen Teil zu Benzylalkohol und Benzoesäure umgesetzt worden. Aus einem analog verlaufenen Ansatz, in dem 327 ccm NO (red.) verbraucht waren, isolierte man 0.217 g Benzoesäure und 0.137 g Benzaldehyd (als *p*-Nitrophenylhydrazon). Dies entspricht einer Totalmenge von 0.514 g entstandenen Aldehyds, während das verbrauchte NO 0.773 g erwarten ließ. Wahrscheinlich war — als Zwischenprodukt der Cannizzaroschen Reaktion — noch Benzoesäure-benzylester in der Reaktions-Lösung vorhanden.

Die Suspension von Na-Benzylat in Benzol reagiert rascher und vollständiger mit Stickoxyd. 0.5 g Natrium wurden unter 10 ccm siedend heißen Xylols in Pulver verwandelt und nach Entfernung des Xylols unter 20 ccm Benzol mit 2.4 g Benzylalkohol zum Benzylat umgesetzt. Dann wurde mit NO geschüttelt. Nach 5 Stdn. waren 625 ccm NO aufgenommen. Das entstandene Salzgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit Essigsäure neutralisierte Lösung gab mit AgNO₃ einen hellgelben Niederschlag, der, neben Hyponitrit, Silberbenzoat enthielt.

II. Sekundäre Alkohole.

iso-Propylalkohol: 0.75 g waren in 30 ccm Alkohol gelöst; das Alkoholat ist schwer löslich.

Stdn.	1/2	1	2	3	3.5
ccm NO	255	435	625	760	810

Nach weiteren 7 Stdn. betrug die Absorption 1127 ccm (red. 991 ccm).

In einem zweiten Ansatz analysierte man nach einem NO Verbrauch von 820 ccm das in der Birne enthaltene Gasgemisch. 44.6 ccm enthielten 28.0 ccm NO, es waren daher 139 ccm N_2O entstanden, und die Totalaufnahme an NO ist = 959 ccm (= 844 ccm red.), dem 160 ccm N_2O entsprechen würden.

Wie man sieht, überschreitet die Reaktion beim *iso*-Propylalkohol die durch die Gleichungen I und II festgelegten Grenzen. Darnach konnten in unserem Ansatz nur 720 ccm NO verbraucht werden. Es scheint, daß hier die Reaktion II bei ihrem ersten Produkt $CH_3.CO.CH[N(NO).ONa]_2$ stehen bleibt, und dann ist $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Natriums für den weiteren Umsatz bis zu dieser Stufe verfügbar, d. h. von 2Na können 6NO umgesetzt werden. Diese Möglichkeit läßt für unseren Ansatz eine NO-Aufnahme von 1080 ccm erwarten, wie sie auch im ersten Versuch mit 991 ccm nahezu erreicht ist.

Aus diesem Ansatz wurden nach Zugabe von Wasser mit $Ba(OH)_2$ 1.892 g des schwer löslichen Methylen-di-isonitramin-bariums (Trihydrat) gefällt, während sich 1.956 g berechnen. Ein Teil des Ba-Salzes wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2072 g Sbst.: 0.1490 g $BaSO_4$.

$CH_3(N_2O)_2Ba + 3H_2O$. Ber. Ba 42.16. Gef. Ba 42.32.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von *iso*-Propylat ist so bedeutend, daß hier auch bei Gegenwart von Methylalkohol eine, wenn auch langsame NO-Aufnahme erreicht wurde.

1.12 g Natrium wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 37 ccm *iso*-Propylalkohol unter NO geschüttelt. Aufnahme nach 3 Stdn.: 58 ccm. Auch als man festes *iso*-Propylat in Methylalkohol schüttelte, wurde langsam Stickoxyd aufgenommen.

Methyl-phenyl-carbinol: Das Alkoholat ist auch hier schwer in seinem Alkohol löslich.

Stdn.	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0	4.5	6.0
ccm NO.	130	200	325	350	375	410	440

Endabsorption 485 ccm. Das Gas in der Birne bestand zu 70.8 ccm aus N_2O . Es waren also 555.8 (red. 485) ccm NO absorbiert, denen 85 ccm N_2O entsprechen würden.

Cyclohexanol: Zur Anwendung kam ein völlig reines, von Phenol und Cyclohexanon freies Präparat. In 20 ccm wurden 0.5 g Natrium eingesetzt, das Alkoholat ist beinahe ganz unlöslich.

Stdn.	0.5	1.0	2.5	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	8.0
ccm NO.	34	70	140	212	225	240	256	270	320

Im zweiten Versuch wurden 410 ccm NO absorbiert. Das Gas in der Birne enthielt 59.8 ccm N_2O . Demnach waren 469.8 ccm (red. 413.5) NO verbraucht.

Das bei der Reaktion entstandene Natriumsalz wurde nach Zugabe von absol. Alkohol abzentrifugiert und in das Silbersalz verwandelt. Zers.-Pkt. 127–128°.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vakuum getrocknet.

0.1562 g Sbst.: 0.1200 g $AgCl$. — 4.752 m3 Sbst.: 0.447 ccm N (21°, 698 mm).

$C_6H_5O_2N_4Ag_3$. Ber. Ag 58.13, N 10.05. Gef. Ag 57.82, N 10.03.

2.56 g des Na-Salzes, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden langsam mit so viel Permanganat-Lösung versetzt, bis die Farbe stehen blieb. Dann säuerte man an, dampfte auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahierte den Rückstand mit absol. Äther. Es wurden 1.7 g Adipinsäure erhalten. Cyclohexanon, in methylat-haltigem Methylalkohol mit NO geschüttelt, nimmt das Gas sehr rasch auf und liefert das gleiche Reaktionsprodukt.

Benzhydrol: In Methylalkohol und Methylat gelöst, reagiert der Alkohol sehr langsam (Aufnahme von 55 ccm NO in 3 Stdn.). Daher wurden 4.2 g Benzhydrol in 20 ccm Benzol mit 0.5 g Natriumpulver (zuvor unter Xylol bereitet) 6 Stdn. am Rückfluß gekocht und die so gewonnene Alkoholat-Suspension in der üblichen Weise mit NO geschüttelt. Die Aufnahme erfolgte sehr rasch und zu Anfang unter Erwärmung. Sie betrug nach 10 Min. bereits 500 ccm (red. 435) und blieb nach 4 Stdn. bei 517 bzw. 528 ccm (red.) (2 Versuche) stehen. Das in der Benzol-Lösung kolloid enthaltene Natriumhyponitrit schied sich auf Zugabe von absol. Alkohol als feines weißes Pulver ab; es wurde abzentrifugiert und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 1.85 bzw. 1.76 g des Salzes $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}^3$). Das daraus hergestellte Silbersalz hatte die bekannten Eigenschaften.

0.4302 g Stbst.: 0.446 g AgCl. — Ber. Ag 78.26. Gef. Ag 77.78.

Aus der ursprünglichen Benzol-Lösung wurde das neben Hyponitrit entstandene Benzophenon als Phenyl-hydrazone isoliert. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 135°.

Nach der Gleichung: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{ONa}) + 2\text{NO} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.OH} + \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ sollten 487 ccm NO aufgenommen und 2.2 g $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ gebildet werden.

Der erhöhte NO-Verbrauch und die etwas zu geringe Hyponitrit-Ausbeute erklärten sich daraus, daß auch etwas Stickoxydul gebildet wird. Nach der Analyse des Birnengases waren es im ersten Versuch 14.6 ccm N_2O .

Wir halten die Reaktion des Benzhydrols für ein geeignetes Verfahren zur Darstellung von reinem Natriumhyponitrit, in der Ausbeute dem von Weitz und Vollmer³⁾ angegebenen (aus Pyridin-natrium und NO), das wir nachgeprüft haben, überlegen.

Borneol reagierte, unter den gleichen Bedingungen wie Benzhydrol, ebenfalls sehr rasch und unter Erwärmung. NO-Aufnahme 540 ccm, das Gas in der Birne enthielt 16.3 ccm N_2O . Das gleichzeitig entstandene $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wurde wie beschrieben isoliert und in das gelbe Silbersalz übergeführt.

Es wurde bei dieser Reaktion kein Di-isonitramin-Salz gebildet, weil der entstandene Campher, wie auch ein besonderer Versuch mit diesem Keton ergab, der Traubeschen Reaktion nicht zugänglich ist.

Menthol reagiert in gleicher Weise mit NO wie Borneol, aber da sein Produkt, das Menthon, im Gegensatz zum Campher sehr rasch mit Stickoxyd zum offenen Di-isonitramin-Salz weiter reagiert, so konnte hier, wegen der Schwierigkeit der Abtrennung, kein Hyponitrit isoliert werden. Die Reaktion wurde nicht weiter studiert, da sie gegenüber der des Cyclohexanons nichts Neues erwarten ließ.

³⁾ Eine Krystallwasser-Bestimmung wurde nicht ausgeführt. Dem Aussehen der Krystallisation nach entsprach unser Präparat der Beschreibung, die Divers und Haga (C. 1899, I 100) von dem Pentahydrat geben. Weitz und Vollmer (B. 57, 1015 [1924]) haben ein in Blättchen krystallisiertes Nonahydrat erhalten. ³⁾ B. 57, 1015 [1924].

III. Ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Zimtalkohol: 0.5 g Natrium wurden in 20 ccm absol. Methylalkohol gelöst; dazu kamen 2.91 g Zimtalkohol.

NO-Aufnahme: Stdn.	0.5	1.0	2.0	3.0	4.5	5.5	6.5
ccm NO	65	95	155	210	260	295	320

End-Absorption 430 ccm. In der Birne waren 66.5 ccm N_2O enthalten, daher Gesamtverbrauch an NO = 496.5 ccm (red. 439).

Im Alkohol hatte sich das Natriumsalz vom α -Phenyl- α -methoxy-äthyliden-di-isonitramin(IV) ausgeschieden. Es ließ sich aus verd. Alkohol oder Aceton zu breiten farblosen Blättern umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 225—226°.

0.1822 g Sbst.: 0.0696 g NaCl.

$C_9H_{10}O_5N_4Na_2$. Ber. Na 15.4. Gef. Na 15.01.

Das in der üblichen Weise gefällte Silbersalz bräunte sich leicht beim Trocknen im Vakuum bei 50°.

0.1750 g Sbst.: 0.1086 g AgCl. — Ber. Ag 46.0. Gef. Ag 46.7.

Die freie Säure aus dem Na-Salz zu isolieren, gelang nicht. Auch bei tiefer Temperatur wurden durch verd. Salzsäure Oxyde des Stickstoffs freigemacht. NO und N_2O wurden nachgewiesen. Außerdem trat Benzaldehyd auf.

Dimethylester: Das aus 4.5 g Natriumsalz bereitete Silbersalz wurde, in Methylalkohol suspendiert, mit 7 g Methyljodid $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels von der filtrierten Lösung blieb ein alsbald krystallisierender Rückstand von 2.48 g. Farblose Nadeln, die aus verd. Methylalkohol und Ligroin umkrystallisiert wurden. Schmp. 134°.

Zur Analyse kamen 3 Präparate von verschiedener Darstellung.

3.450, 3.191, 4.920 mg Sbst.: 5.930, 5.490, 8.300 mg CO_2 , 1.83, 1.54, 2.53 mg H_2O . — 5.214, 2.530 mg Sbst.: 0.908 (17°, 712 mm), 0.432 (23°, 757 mm) ccm N. — 4.047 mg Sbst.: 9.910 mg AgJ.

$C_{11}H_{10}O_5N_4$ (284). Ber. C 46.48, H 5.63, N 19.70, OCH_3 32.75. Gef. „ 46.96, 46.93, 46.01, „ 5.94, 5.40, 5.71, „ 19.66, 19.63, „ 32.35.

Molgew.-Bestimmung (nach Rast): 5.26 mg in 50.412 mg Campher: Depression = 10.5° Ber. Molgew. 284. Gef. Molgew. 298.

Der Ester ist beständig gegen Brom in Chloroform, durch wäßrig-alkoholisches Alkali wird er verseift.

Nachweis der Ameisensäure: Die Lösung, von der zu Anfang das Natriumsalz abgetrennt war, wurde zusammen mit den Mutterlaugen der ersten Reinigung dieses Salzes im Vakuum eingedampft. Dann wurde mit Äther noch vorhandene neutrale organische Substanz entfernt und nunmehr in der gleichen Weise verfahren, wie dies für die Reaktion des *n*-Propylalkohols (S. 574) beschrieben ist.

Zimtaldehyd gab dasselbe Na-Salz (Zers.-Pkt. 225—226°). 2.5 g des Aldehyds in der Lösung von 0.75 Natrium in 40 ccm Methanol nahmen sehr rasch Stickoxyd auf, ohne daß N_2O gebildet wurde. Die Anwendung verdünnter Methyolat-Lösung ist notwendig, um eine vorhergehende Zersetzung des Aldehyds zu vermeiden.

Benzal-acetophenon: Die Reaktion verläuft in analoger Weise. Das entstandene Na-Salz wurde als Methylester (Schmp. 134°) identifiziert.

Die Benzoesäure wurde, ebenso wie oben die Ameisensäure, einwandfrei nachgewiesen.

Reaktion des Zimtalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol: Ließ man die Umsetzung mit Stickoxyd statt in methyl- in äthyl-alkoholischer Lösung vor sich gehen, so war der Verlauf derselbe wie beschrieben. Das Natriumsalz, das man isolierte, ließ sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren zu breiten Tafeln vom Zers.-Pkt. 252—255°. Zu Anfang war ihm, da hier auch der Alkohol sich an der Reaktion beteiligt, etwas Methylen-diisonitramin-natrium beigemengt.

0.2502 g Sbst.: 0.0910 g NaCl.

$C_{10}H_{12}O_8N_4Na_2$. Ber. Na 14.65. Gef. Na 14.31.

Dimethylester des α -Phenyl- α -äthoxy-äthyliden-di-isonitramins. Die Methylierung verlief wie beim Silbersalz der Methoxy-Verbindung beschrieben. Der Ester kam langsamer zum Krystallisieren als dort. Aus Ligroin: lange, farblose Nadeln vom Schmp. 89—90°.

4.556 mg Sbst.: 8.14 mg CO_2 , 2.50 mg H_2O . — 4.755 mg Sbst.: 0.794 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_4$ (298). Ber. C 48.32, H 6.05, N 18.79. Gef. C 48.72, H 6.14, N 18.50.

Auch hier wurde aus Zimtaldehyd und Benzal-acetophenon das Na-Salz vom Zers.-Pkt. 255° erhalten.

Zimtsäure und Styrol traten unter den hier angewandten Bedingungen mit NO nicht in Reaktion. Sie wurden untersucht, da man anfangs an eine Beteiligung der Doppelbindung dachte.

Allylalkohol: Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Methanol, der 1.3 g Allylalkohol zugefügt waren, nahm gemäß nachstehender Tabelle NO auf:

Stdn:	1.0	2.0	3.5	4.5	5.5	6.5	8.5
ccm NO	85	135	195	225	253	277	310

Das ausgeschiedene Na-Salz wurde wie gewöhnlich isoliert, das Silbersalz gab nicht die verlangten Analysenzahlen (Ber. für $CH_2(OCH_3).CH(N_2O_2Ag)_2$ 54.9, gef. 53.6% Ag). Immerhin liegt der Wert genügend nahe dem berechneten, um als Stütze für den angenommenen Reaktionsverlauf zu dienen. Der Ester war nicht krystallisiert zu erhalten.

83. Friedrich L. Hahn: Die Bestimmung chlor-entwickelnder Stoffe.

(Eingegangen am 6. Januar 1930.)

Die Bestimmung chlor-entwickelnder Stoffe durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen des gebildeten Chlors über Kaliumjodid-Lösung, samt der Apparatur — Kolben, Überleitungsrohr, umgestülpte, kugelig erweiterte Retorte — von Bunsen angegeben, gehört zu den analytischen Verfahren, die jeder kennt und niemand liebt. Bei der geringsten Unachtsamkeit oder einem Flackern der Flamme kann der Inhalt des Destillierkolbens überschäumen oder die Vorlage-Flüssigkeit zurückgesaugt werden; es ist nicht ganz leicht, die unförmige Retorte so zu kühlen, daß kein Joddampf entweicht, und auf jeden Fall braucht man einen reichlichen Überschuß an Jodid, um durch Bildung von Trijod-Ionen