

Beschreibung der Versuche

Darstellung von *C*-Phenyl-glycin aus Phenylglyoxal in Tritiumoxyd enthaltendem Wasser: 100 mg Phenylglyoxal-hydrat, hergestellt durch Oxydation von Acetophenon mit Selenodioxyd⁵⁾, wurden unter Zusatz von 0.5 ccm Pyridin in 1 ccm Wasser der Aktivität 9 mC heiß gelöst. Nach Hinzufügen von 100 mg Thioglykolsäure und 150 mg Ammoniumacetat blieb die Lösung 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Um das aktive Lösungsmittel zu entfernen und das labil eingebaute Tritium auszutauschen, wurde zweimal im Exsiccator über Natriumhydroxyd eingedampft und jeweils mit 1 ccm Eisessig-Wasser (1:1) heiß aufgenommen.

Zur Untersuchung der Aktivität des gebildeten *C*-Phenyl-glycins wurde die Lösung der Papierelektrophorese bei 60 V/cm im sauren Puffer (p_H 1.9) für 1 Stde. unterworfen. Im Methangaszähler zeigte die Bande des *C*-Phenyl-glycins auf dem Pherogramm keine Aktivität. Bei stabilem Tritium-Einbau hätte die mindestens 50 γ Substanz enthaltende Bande eine Aktivität von etwa 10^3 Imp./Min. zeigen müssen.

Darstellung von Alanin aus Methylglyoxal in Tritiumoxyd enthaltendem Wasser: 100 mg Methylglyoxal, hergestellt durch Oxydation von Aceton mit Selenodioxyd²⁾, wurden in 1 ccm Wasser der Aktivität 9 mC gelöst und zur Depolymerisation 3 Min. gekocht. Weiterhin wurde verfahren wie bei der Herstellung des *C*-Phenyl-glycins.

Die Alaninbande auf dem Pherogramm zeigte auch hier im Methangaszähler keine Aktivität, während bei stabilem Tritium-Einbau die wie beim *C*-Phenyl-glycin mindestens 50 γ Substanz enthaltende Bande ebenso etwa 10^3 Imp./Min. hätte ergeben müssen.

Um ganz sicher zu sein, daß nicht Alanin, welches am α -C-Atom T enthält, unter den Bedingungen unserer Analyse dieses gegen H austauscht, haben wir ein solches Präparat durch enzymatische Umaminierung von Brenztraubensäure mit Glutaminsäure in T-haltigem Wasser dargestellt. Ein auf diese Weise gewonnenes Alanin, das unter den obigen Meßbedingungen eine Aktivität von 350 Imp./Min. hatte, erwies sich als völlig stabil.

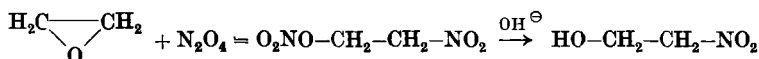
284. Gerd Rossmly: Die Reaktion von Äthylenoxyd mit Distickstoff-tetroxyd

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 26. September 1955)

Die Reaktion von N_2O_4 mit Äthylenoxyd in Chloroform-Lösung führt nicht, wie bisher angenommen, zur Bildung von 2-Nitro-äthanol-nitrat. Vielmehr entsteht in der Hauptsache Glykolnitrit-nitrat, das sich zu Glykol-mononitrat verseifen läßt. Auch Diäthylenglykol-mononitrat ließ sich im Reaktionsprodukt nach der Verseifung nachweisen.

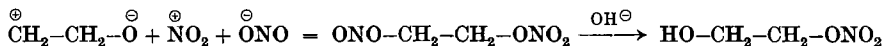
Unter den Synthesen des 2-Nitro-äthanol schien sich die von G. Darzens mitgeteilte Methode¹⁾ durch bequeme Handlichkeit und gute Ausbeuten besonders für die Darstellung im Laboratorium zu empfehlen. Hierbei wird Distickstofftetroxyd in Chloroformlösung an Äthylenoxyd angelagert. Die Reaktion führt nach den Angaben des Autors zunächst zur Bildung von 2-Nitro-äthanolnitrat, das dann durch Natriumcarbonatlösung zum 2-Nitro-äthanol verseift wird.



⁵⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 509 [1948].

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 1148 [1949].

Bei unserem Versuch, auf diesem Wege das 2-Nitro-äthanol darzustellen, erhielten wir als Endprodukt eine farblose Flüssigkeit, die bei 90–140°/12 Torr – zuletzt unter Anzeichen leichter Zersetzung – destillierte. Die infrarotspektroskopische Untersuchung der einzelnen Fraktionen ergab nun aber, daß die oben wiedergegebene Deutung der Reaktion nicht zutreffend sein kann. In keinem Spektrum ließen sich nämlich die für aliphatische Nitroverbindungen charakteristischen starken Absorptionsbanden bei etwa 1560 und 1365 cm⁻¹ ²⁾ auffinden. Statt dessen enthielten die Spektren aller Fraktionen starke Banden bei 1635 und 1280 cm⁻¹, wie sie für organische Nitrate kennzeichnend sind³⁾ (Abbild. 1). Das Spektrum des Hauptprodukts der Reaktion (ausgezogene Kurve in Abbild. 1) unterscheidet sich von dem des Glykoldinitrats (Abbild. 2) im wesentlichen nur dadurch, daß bei ihm die für 1,2-ständige Nitratgruppen charakteristische Aufspaltung der bei 1280 cm⁻¹ gelegenen Absorptionsbande ($\omega_s(\text{NO}_2)$) fehlt und daß zusätzlich starke Banden bei 3330 cm⁻¹ ($\nu(\text{OH})$, assoz.) und 1076 cm⁻¹ ($\omega(\text{C}-\text{O})$) auftreten, die die Anwesenheit einer COH-Gruppe beweisen. Hieraus folgt unmittelbar, daß es sich bei diesem Reaktionsprodukt um Glykol-mononitrat handelt, das aus zunächst gebildetem Glykolnitrit-nitrat durch Verseifung entstanden sein muß:



Tatsächlich läßt sich im Spektrum des Reaktionsproduktes vor der Verseifung neben den Nitratbanden die für organische Nitrite charakteristische Absorption bei 770 cm⁻¹ ($\omega(\text{O}-\text{N})$)⁴⁾ nachweisen (Abbild. 3). Die Anlagerung von N₂O₄ an Äthylenoxyd ähnelt somit der Reaktion von N₂O₄ mit Olefinen, bei der neben Dinitroolefin auch Nitroalkylnitrit entsteht⁵⁾. Daß sich im Fall des Äthylenoxyds kein Nitroäthanol-nitrat bildet, erklärt sich aus der Bevorzugung der polaren Grenzform $\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}$ bei der Anlagerung des N₂O₄.

Die Reaktion von N₂O₄ mit Äthylenoxyd führt also nach Verseifung des Primärproduktes mit der Bildung von Glykol-mononitrat zu dem gleichen Ergebnis wie die Anlagerung von HNO₃ an Äthylenoxyd⁶⁾. Offensichtlich bleibt die Reaktion aber nicht auf der Stufe des Glykol-mononitrats stehen. Die Infrarotspektren der einzelnen Fraktionen der Destillation ergeben, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen ein Zweistoffgemisch darstellt, dessen Komponenten durch die Spektren in Abbild. 1 gekennzeichnet werden. Das Spektrum der höher siedenden Verbindung unterscheidet sich von dem des

²⁾ D. C. Smith, Chi-Yuan Pan u. J. R. Nielsen, J. chem. Physics 18, 706 [1950].

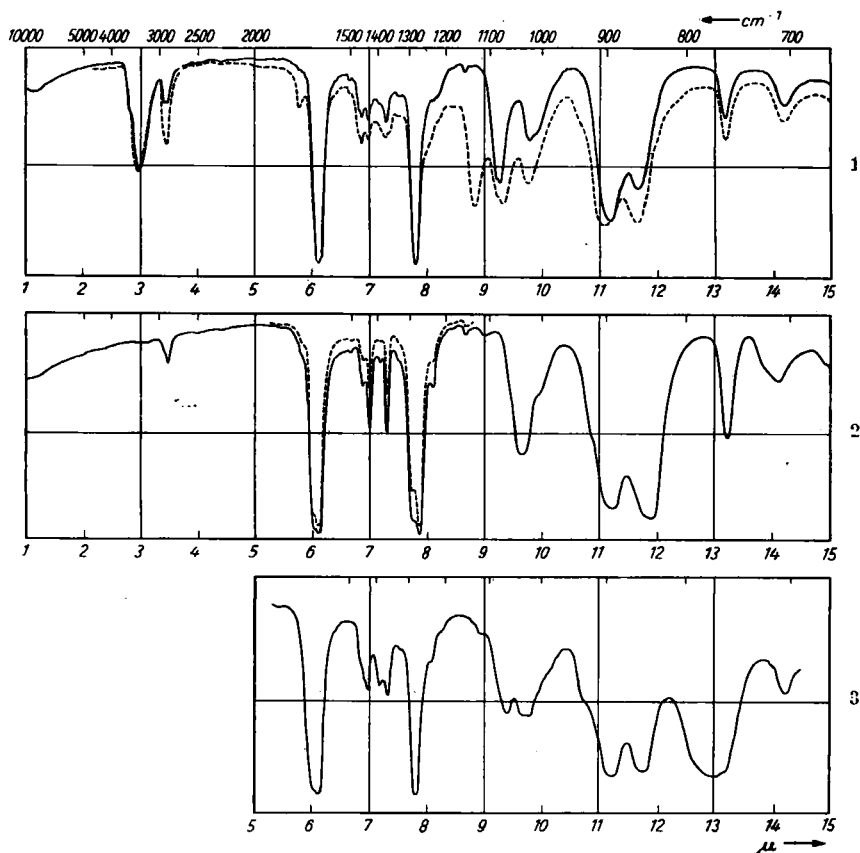
^{3a)} J. R. Nielsen u. D. C. Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15, 609 [1943].

^{3b)} F. Pristera, Analytic. Chem. 25, 844 [1953]. ^{3c)} Sh. Pinchas, ebenda 23, 201 [1951]. ^{3d)} J. C. D. Brand u. T. M. Cawthon, J. Amer. chem. Soc. 77, 319 [1955].

⁴⁾ P. Tarte, J. chem. Physics 20, 1570 [1952].

⁵⁾ N. Levy u. Ch. W. Seafie, J. chem. Soc. [London] 1946, 1093, 1096.

⁶⁾ P. L. Nichols, A. J. Magnussen u. J. D. Ingham, J. Amer. chem. Soc. 75, 4253 [1953]; W. L. Petty u. P. L. Nichols, ebenda 76, 4385 [1954]; J. D. Ingham u. P. L. Nichols, ebenda 76, 4477 [1954].



Abbild. 1. IR-Spektren des Reaktionsproduktes ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) nach der Verseifung (1–15,5 μ). — Fraktion 90–92°/12 Torr (Glykol-mononitrat), - - - - - Fraktion 136–140°/12 Torr (Diäthylenglykol-mononitrat), die schwache Absorption bei 1727 cm^{-1} ist vermutlich einem carboxylhaltigen Oxydationsprodukt zuzuschreiben

Abbild. 2. IR-Spektrum von Glykol-dinitrat (1–15,5 μ)

Abbild. 3. IR-Spektrum des Reaktionsproduktes ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) vor der Verseifung (5–15 μ)

Glykol-mononitrates vor allem dadurch, daß die Intensität der $\nu(\text{CH}_2)$ -Absorptionen bei 2880 und 2920 cm^{-1} im Verhältnis zu den Nitrat- und OH-Banden etwa verdoppelt erscheint und daß bei 1132 cm^{-1} eine zusätzliche intensive Bande auftritt, die für eine C–O–C-Konfiguration charakteristisch ist⁷⁾. Da außerdem das Spektrum mit Ausnahme der Banden, die der COH-Gruppe zugeschrieben werden, demjenigen von Diäthylenglykol-dinitrat^{3b)} entspricht, folgt hieraus, daß es sich bei der höhersiedenden Komponente um Diäthylenglykol-mononitrat, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ONO}_2$, handelt. Ob auch das Mononitrat des Triäthylenglykols oder entsprechende Derivate noch höher

⁷⁾ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., London 1954, S. 101.

kondensierter Verbindungen entstehen, ließ sich bei unseren Untersuchungen noch nicht feststellen*). Versuche, die Reaktion in CCl_4 -Lösung oder ohne Lösungsmittel unter gleichzeitigem Durchleiten eines Sauerstoffstroms durch die Reaktionsflüssigkeit durchzuführen, führten qualitativ zu keinen anderen Ergebnissen. Insbesondere konnten wir auch hierbei nicht die Entstehung von Glykol-dinitrat nachweisen.

Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir durch ein neuerdings in „Chemical Reviews“ erschienenes Sammelreferat über Nitraterster⁸⁾ Kenntnis von einer Arbeit von A. M. Pujo und J. Boileau⁹⁾, die bei der Reaktion von Propylenoxyd mit N_2O_4 zu ganz analogen Ergebnissen gelangt waren. Auch hier führt die Anlagerung zunächst zur Bildung wenig stabiler Nitrat-Nitritester, aus denen sich durch Umsetzung mit Methanol Methylnitrit und Propanol-(1)-nitrat-(2) bzw. sein Isomeres darstellen ließen. Höhere Kondensationsprodukte wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und seine Isomeren konnten in diesem Fall ebenfalls gefaßt werden.

Deutung der Spektren (vergl. die Tafel)

Da wir uns bisher auf Messungen im flüssigen Zustand beschränken mußten, verfügen wir nur über wenige Zuordnungskriterien und begnügen uns daher mit Bezeichnungen charakteristischer Absorptionen, die auf Grund anderer Arbeiten als gesichert erscheinen. Die Zuordnung der Absorptionen der $-\text{ONO}_2$ -Gruppe erfolgte dabei an Hand der Analyse des Spektrums von Methylnitrat, die erst kürzlich von J. C. D. Brand und T. M. Cawthon durchgeführt wurde^{3d)}. Die Bezeichnung der CH_2 -Banden fußt im wesentlichen auf der Arbeit von H. Keil¹⁰⁾. Bandenverdopplungen, wie sie bei den hier untersuchten Nitratern etwa bei der asymmetrischen NO_2 -Valenzschwingung beobachtet werden, mögen auf Rotationsisomerie zurückzuführen sein. Das Auftreten rotationsisomerer Formen im flüssigen Zustand erschwert natürlich die Deutung der Spektren, da hierdurch die Zahl der Absorptionsbanden über das nach den Auswahlregeln zu erwartende Maß erhöht wird^{10, 11)}.

Dem Fonds der Chemie, der durch die Gewährung eines Liebig-Stipendiums die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, möchte ich auch an dieser Stelle vielmals danken. Hrn. Professor Dr. R. Mecke danke ich für die mir zur Verfügung gestellten Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Geräte und Chemikalien. Den Chemischen Werken Huls bin ich für die Überlassung des Äthylenoxyds ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Zu einer eisgekühlten Lösung von 125 g Distickstofftetroxyd, das im Sauerstoffstrom über P_2O_5 rektifiziert worden war, in 950 ccm Chloroform wurde unter Rühren eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 68 g Äthylenoxyd in 220 ccm Chloroform langsam zugegeben. Die Temperatur stieg hierbei nicht über 3° an. Die grüne Lösung blieb

*) Molekulargewichtsbestimmungen, deren Deutung durch die starke Assoziation der Verbindungen ohnehin erschwert sein würde, konnten wir bisher nicht durchführen.

⁸⁾ R. Boschan, R. T. Merrow u. R. W. van Dolah, Chem. Rev. **55**, 485 [1955].

⁹⁾ A. M. Pujo u. J. Boileau, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **237**, 1422 [1953]; s. auch: A. M. Pujo, J. Boileau u. Cl. Fréjaques, Bull. Soc. chim. France **1955**, 974.

¹⁰⁾ H. Keil, Dissertat. Freiburg 1955.

¹¹⁾ S. I. Mizushima, Structure of molecules and internal rotation, New York 1955.

Wellenzahlen der IR-Absorptionsbanden und deren Zuordnungen

Glykol-mononitrat $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-ONO}_2$	Diäthylenglykol-mononitrat $\text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-O-}[\text{CH}_2]_2\text{-ONO}_2$	Glykol-dinitrat $\text{O}_2\text{N-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-NO}_2$	Zuordnung
652 (1)	652 (2)	646 (3)	$\Delta (\text{NO}_2)$
705 (2)	705 (3)	707 (3)	
		718 (Sh)	
758 (3)	758 (4)	756 (5)	$\Gamma (\text{NO}_2)$
855 (6)	855 (8)	839 (9)	$\omega (\text{O-N})$
892 (8)	902 (8)	890 (8)	(CH_2)
1009 (Sh)		920 (Sh)	
		1003 (Sh)	
1021 (4)	1024 (6)	1034 (6)	$\omega (\text{C-ON})$
1076 (6)	1071 (7)	—	$\omega (\text{C-OH})$
—	1182 (7)	1110 (1)	$(\text{CH}_2) ?$
		—	$\omega (\text{C-O-C}),$ Äther
1155 (1)		1153 (1)	$(\text{CH}_2) ?$
1228 (Sh)	1228 (Sh)	1231 (Sh)	$(\text{CH}_2) ?$
1290 (10)	1290 (10)	1269 (10)	
		1290 (8) }	$\omega_s (\text{NO}_2)$
1333 (Sh)	1333 (Sh)	1330 (Sh)	
1370 (2)	1362 (Sh)	1370 (5)	$\delta (\text{CH}_2)$
	1370 (3)		
1389 (Sh)	1389 (Sh)	1389 (1)	
1431 (2)	1431 (3)	1426 (5)	$\delta (\text{CH}_2)$
1453 (2)	1453 (3)	1451 (2)	$\delta (\text{CH}_2)$
1462 (Sh)	1462 (Sh)	1460 (Sh)	
1499 (1)	1499 (1)	1499 (1)	
1681 (10)	1681 (10)	1687 (10)	
1689 (10)	1689 (10)	1656 (9) }	$\omega_{as} (\text{NO}_2)$
2882 (2)	2874 (4)	2882 (2)	$\nu (\text{CH}_2)$
2924 (2)	2915 (Sh)	2941 (Sh)	$\nu (\text{CH}_2)$
3330 (5)	3360 (5)	2985 (Sh)	
		—	$\nu (\text{OH})$ asso.

Absorptionsmaxima in cm^{-1} .

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen geschätzten Intensitätswerten (1—10), sie haben nur einen Wert für Vergleichszwecke. Sh = Schulter.

Die charakteristischen Schlüsselbanden sind durch Fettdruck gekennzeichnet.

20 Stdn. sich selbst überlassen, wobei die Farbe nach Gelb umschlug. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieben 150 g einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Eine Probe hiervon wurde i. Vak. destilliert, der Hauptteil ging bei 53–66°/20 Torr über (Nitrit-Nitratester), der Rest bei 100–140° (Glykol- bzw. Diäthylenglykol-mononitrat). 143 g der Flüssigkeit wurden unter kräftigem Rühren bei 38–45° etwa 8 Stdn. mit einer Lösung von 60 g Na_2CO_3 in 600 ccm Wasser behandelt. Der größte Teil des Öls ging dabei in Lösung, der Rückstand wurde abgeschieden. Seine qualitative Zusammensetzung erwies sich als identisch mit derjenigen von der Flüssigkeit, die aus der wäßrigen Lösung durch Aussalzen und Ausäthern gewonnen wurde. Insgesamt verblieben etwa 100 g einer farblosen Flüssigkeit. 20 g davon gingen bei 90–92°/12 Torr über und erwiesen sich als reines Glykol-mononitrat, die höher siedenden Fraktionen enthielten mit

steigender Temperatur wachsende Mengen von Diäthylenglykol-mononitrat, wie sich an Hand der Absorptionsbande bei 1132 cm^{-1} leicht feststellen ließ. Die letzten Anteile destillierten bei $136\text{--}140^\circ$ unter Anzeichen leichter Zersetzung.

Glykol-dinitrat wurde durch Nitrierung von 6 g Glykol mit einem Gemisch von 14 g rauchender Salpetersäure und 28 g konz. Schwefelsäure dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Waschen mit Wasser und K_2CO_3 -Lösung und Umfällen aus einer ammoniakalischen Methanollösung. Für die Aufnahme des Spektrums verwandten wir eine Probe, die bei $99^\circ/18$ Torr destillierte.

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, mit NaCl-Prisma gewonnen.

285. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, III. Mitteil.¹⁾: Bildung von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren mittels Unterphosphoriger und Phosphoriger Säure

[Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 15. September 1955)

Die Bedingungen werden ermittelt, unter denen *o*-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) durch Unterphosphorige Säure zu den entsprechenden Selenensäuren reduziert werden. Überschüssige Unterphosphorige Säure bewirkt wie Hydrazin²⁾ und im Gegensatz zu Mercaptanen und Selenmercaptanen¹⁾ keine weitergehende Reduktion zu Diseleniden. Benzolseleninsäure und deren Abkömmlinge ohne *o*-Nitrogruppen werden jedoch auch durch Unterphosphorige Säure zu Diseleniden reduziert. Phosphorige Säure reduziert, in stärker saurem Medium, erstere Seleninsäuren ebenfalls zu Selenensäuren und letztere zu Diseleniden, jedoch in beiden Fällen sehr unvollkommen.

In den beiden vorangegangenen Mitteilungen haben wir berichtet, daß *o*-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) durch Hydrazinsalze²⁾ sowie mittels Mercaptanen oder Selenmercaptanen¹⁾ bei Raumtemperatur rasch quantitativ zu Selenensäuren reduziert werden. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Reduktion dieser Seleninsäuren zu den entsprechenden Selenensäuren durch Unterphosphorige oder Phosphorige Säure langsam und ist stark vom Säuregrad der Lösung und der Temperatur abhängig.

Eine wäßrige Lösung von Natriumhypophosphit-monohydrat vom p_H 8.47 wirkt auf Seleninsäuren weder bei Raumtemperatur noch bei vielstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad ein. Das Reduktionsvermögen des Hypophosphits beginnt erst in saurem Medium. In Tafel I ist eine Reihe von Ergebnissen der Reduktionswirkung von Unterphosphoriger Säure auf 2-Nitro-4-methyl-benzol-seleninsäure-(1) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Mit Ausnahme der Versuche Nr. A, 4, die in schwefelsaurem Medium ausgeführt wurden, beziehen sich alle auf salzsaure Lösungen.

¹⁾ II. Mitteil.: H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1037 [1955].

²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 666 [1955].