

auf 0° abgekühlten Wasser aus und brachten denselben in den Gasentwicklungsapparat. Dieser wurde darauf ganz mit kalter, vorher ausgekochter Schwefelsäure 1:5 gefüllt und zum Kochen erhitzt. Angewandt wurden 7.33 g Silbernitrat und 508 ccm Hydroperoxyd von 0.721 pCt. Gehalt. Erhalten wurden an Gas 1.55 ccm, während nach Berthelot sich 80.35 ccm Sauerstoff hätten entwickeln müssen. Die erhaltene Gasmenge bestand aus 0.5 ccm Sauerstoff, 0.4 ccm Kohlensäure und 0.65 ccm Stickstoff. Praktisch hat sich also gar kein Sauerstoff entwickelt.

Das Resultat dieser Untersuchung ist demnach, dass die Angaben Thénard's über die Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroperoxyd vollständig bestätigt wurden, während unsere Versuche weder in bezug auf das Volumen des entwickelten Sauerstoffs, noch in bezug auf die Bildung eines Silbersequeioxyds mit den Beobachtungen Berthelot's in Einklang zu bringen waren.

117. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die salpetrige Säure.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei dem Studium des Verhaltens des Aethylhydroperoxyds machten wir die auffällige Beobachtung, dass dasselbe mit Aethylnitrit augenblicklich Aethylnitrat liefert, während Aethylnitrit mit Hydroperoxyd in Alkohol und Salpetersäure zerfällt. Wir wurden dadurch zu einigen Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure veranlasst, welche wir im Folgenden zusammenstellen.

I. Esterification der salpetrigen Säure.

Es ist allgemein bekannt, dass die salpetrige Säure sich sehr leicht esterificiren lässt, dagegen scheint noch nicht betont worden zu sein, dass die Esterification auch in verdünnter, wässriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung erfolgt. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässrige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit. Da über diesen Körper nur Angaben von Hollemann vorliegen, die nicht zutreffend sind, haben wir ihn analysirt und seine Eigenschaften festgestellt.

Benzylnitrit.

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30-procentiger Schwefelsäure gemischt und unter

Kühlung im Kältgemisch mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das gebildete Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Soda entsäuert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Unter 35 mm Druck ging fast Alles bei 80–83° über. Benzylalkohol siedet unter demselben Druck bei 115.5–116°, also etwa 38° höher. Es ist dies eine Differenz im Siedepunkt, welche z. B. auch derjenigen des Amylnitrits und des Amylalkohols, 98° und 132°, also 34°, entspricht. Das Benzylnitrit ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitritgeruch, ohne jede Reizwirkung auf Nasen- und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr schnell. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie trübte sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd, der durch die Bisulfitverbindung nachgewiesen wurde. Ein Zusatz von Seignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkylnitriten.

Zur Analyse wurde die bei 80–81° übergegangene Fraction benutzt.

0.2848 g Subst.: 0.6386 g CO₂, 0.1333 g H₂O. — 0.2506 g Subst.: 22.5 ccm N (13°, 724 mm).

C₇H₇O₂N. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » 61.15, » 5.20, » 10.13.

Hollemann¹⁾ hat durch Behandlung von Silbernitrit mit Benzylchlorid, neben Phenylnitromethan, eine Substanz erhalten, von der er angiebt, sie sei der Analyse nach reines Benzylnitrit. Dies kann aber unmöglich der Fall gewesen sein, da sein Präparat 55° höher siedet als das unsrige, also ungefähr 20° höher als Benzylalkohol, und die Augen stark reizende Dämpfe entwickelt. Was diese Substanz gewesen ist, bleibt dahingestellt, jedenfalls ist sie aber als Benzylnitrit aus der Literatur zu streichen.

II. Verseifung der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren.

Aethyl- und Amyl-Nitrit werden bekanntlich durch Mineralsäuren äusserst leicht verseift, wovon man schon seit langer Zeit Anwendung zur Nitrosirung u. s. w. macht. Wir führen diese Thatsache hier nur der Vollständigkeit halber an. Wenn die bei der Verseifung entstehende salpetrige Säure durch Oxydation oder auf irgend eine andere Weise entfernt wird, erfolgt die Verseifung fast augenblicklich und vollständig.

¹⁾ Rec. 13, 401 [1894].

III. Verhalten der salpetrigen Säure gegen Hydroperoxyd.

Hydroperoxyd oxydirt die salpetrige Säure mit ähnlicher Leichtigkeit zu Salpetersäure wie saure Permanganatlösung. Da wir in der Literatur keine Angaben hierüber gefunden haben, stellten wir folgende Versuche an.

Eine Hydroperoxydlösung von 0.2 pCt. Gehalt wurde angesäuert und in einer Kohlensäureatmosphäre mit wechselnden Mengen einer 1-procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Es zeigte sich dabei, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen beide Substanzen vollständig verschwanden. In den anderen Fällen stimmte die Titration mit dem Gehalte an überschüssig zugesetztem Hydroperoxyd oder salpetriger Säure, welche qualitativ nachweisbar waren. Es ergibt sich daraus, dass die Reaction ganz glatt verläuft und gestatten würde, die salpetrige Säure mittelst Hydroperoxyd zu titriren.

IV. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Alkylnitrite.

Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd beinahe ebenso leicht angegriffen wie die salpetrige Säure. Wir hatten erwartet, dabei Alkylnitrate zu erhalten, und waren daher überrascht, als wir beobachteten, dass die Nitrite durch Oxydation in Salpetersäure und Alkohol zerfallen.

Versetzt man Aethylnitrit mit einer verdünnten Lösung von einem Molekül reinem, säurefreiem Hydroperoxyd, so löst sich beim Schütteln Alles in wenigen Augenblicken unter Erwärmung auf, während das Hydroperoxyd vollständig verschwindet. Aus der Flüssigkeit, welche aus 5 g Aethylnitrit erhalten worden war, konnten durch wiederholtes Fractioniren 1.1 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 76—77° bei 711 mm Barometerdruck gewonnen werden. Neben Alkohol hatte sich etwas Acetaldehyd gebildet, welcher qualitativ nachgewiesen wurde. Schüttelt man Amylnitrit mit der $1\frac{1}{2}$ Molekülen entsprechenden Menge von reinem Hydroperoxyd, so ist nach viertelstündigem Schütteln auf der Maschine alles Hydroperoxyd verschwunden. Durch fractionirte Destillation der abgehobenen, farblosen Oelschicht wurde der gebildete Amylalkohol isolirt. 5 g Amylnitrit lieferten 2.6 g Amylalkohol vom Siedepunkt 125—131°. Auch hier rührt der etwas zu niedrig gefundene Siedepunkt des Alkohols von einem kleinen Gehalt an Valeraldehyd her.

V. Aethylhydroperoxyd und salpetrige Säure.

50 g 10-procentiges, alkoholfreies Aethylhydroperoxyd wurden mit 25 g 30-procentiger Schwefelsäure vermischt und unter Eiskühlung 56 g 10-procentige Natriumnitritlösung, einem Molekül entsprechend, zugetropft. Es bildet sich momentan ein schweres Oel, welches nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat auf die

Oberfläche trat und nach dem Abheben mit Soda gewaschen wurde. Nach dem Trocknen ging die Flüssigkeit bei 84.5—86.5° unter 725 mm Druck über und erwies sich als identisch mit Aethylnitrat. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

VI. Aethylhydroperoxyd und Aethylnitrit.

11.5 g 14.3-procentiges, alkoholfreies Aethylhydroperoxyd wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Aethylnitrit geschüttelt. In ganz kurzer Zeit hatte sich ein schweres Oel gebildet, welches bei der Destillation bei 85—86° unter 724 mm Druck übergang und alle Eigenschaften des Aethylnitrats besass.

VII. Aethylhydroperoxyd und Amylnitrit.

30 g 12-procentiges Aethylhydroperoxyd wurden unter Kühlung mit 5 g Amylnitrit behandelt. Nach etwa 1/2-stündigem Schütteln war das Oel farblos geworden und wirkte nicht mehr auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Nach dem Aufnehmen in wenig Aether, Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde das Product mehrmals systematisch fractionirt mit folgendem Resultat:

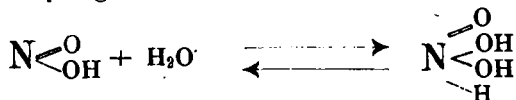
1. Fraction vom Sdp.	85—90°	1.4 g
2. » » »	90—105°	0.5 »
3. » » »	105—127°	0.7 »
4. » » »	126—132°	1.15 »

Die Fraction vom Sdp. 85—90° war ein schweres, mit weisser Flamme brennendes Oel, Eigenschaften, die dem Aethylnitrat zukommen; die Fraction vom Sdp. 126—132° bestand aus nahezu reinem Amylalkohol.

Amylnitrat (Sdp. 147—148°) liess sich unter den Reactionproducten nicht auffinden.

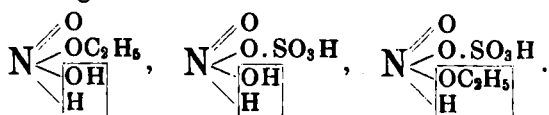
Theoretisches.

Die im Obigen geschilderten, eigenthümlichen Reactionen lassen sich alle von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus erklären, wenn man annimmt, dass die salpetrige Säure Wasser oder Derivate des Wassers addiren kann unter Bildung eines Hydrates, das in seiner Zusammensetzung der phosphorigen Säure entspricht, und dass dieses Hydrat wieder Wasser oder Alkohol abspalte unter Rückbildung der salpetrigen Säure oder eines Derivates derselben.



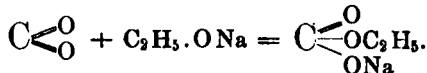
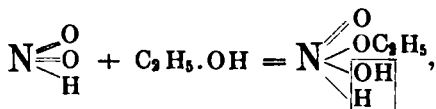
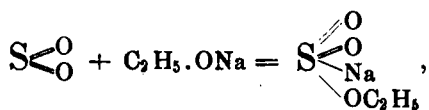
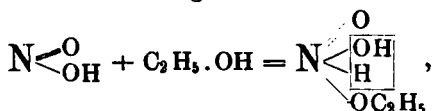
Die Hydroxyle dieser labilen Säure können ersetzt sein durch Alkoxy- oder die negativen Ionen von Säuren, zu denen die Hydro-

peroxyde zu rechnen sind. Die Combinationen, welche in Betracht kommen sind folgende:

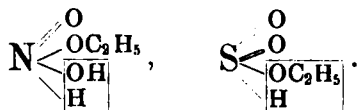


Es gilt nun die Regel, dass wenn Alkoxy und Hydroxy concurriren, Letzteres als Wasser austritt, und zweitens, dass, wenn ein negatives Ion am Stickstoff sitzt, dieses nicht abgespalten wird, sondern Hydroxy oder Alkoxy in Form von Wasser oder Alkohol, wie in obigen Formeln angedeutet ist.

I. Die leichte Esterificirbarkeit der salpetrigen Säure erklärt sich dadurch, dass sie auf einem Additionsvorgang beruht, welcher momentan stattfinden kann. Die Esterificirung dieser Säure entspricht, wenn man die gewöhnliche Formel der salpetrigen Säure zu Grunde legt, der Bildung von Natriumäthylsulfit aus Schwefeldioxyd und Natriumäthylat, dagegen der Bildung von Aethylcarbonat, wenn man von der tautomeren Formel ausgeht.

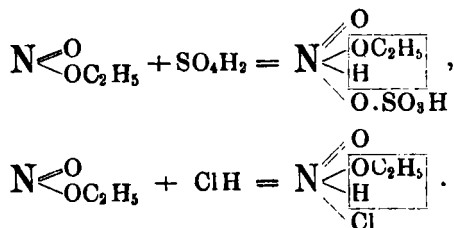


Der Grund, weshalb die salpetrige Säure einen Ester, Schwefeldioxyd dagegen eine unbeständige Estersäure liefert, liegt einfach in der unpaaren Werthigkeit des Stickstoffs, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:



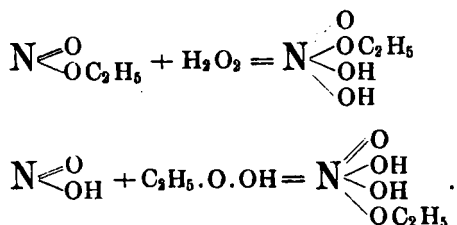
II. Der Grund der leichten Verseifbarkeit der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren ist in der Bildung additioneller Verbindungen zu suchen, die nach der oben aufgeführten Regel so zerfallen, dass der Säurerest mit dem Stickstoff in Verbindung bleibt.

Aethylnitrit und verdünnte Schwefelsäure geben eine additionelle Verbindung, welche in Alkohol und Bleikammerkrystalle zerfallen. Letztere werden von Wasser hydrolysiert, und die entstandene salpetrige Säure giebt mit Alkohol wieder Aethylnitrit, wenn Erstere nicht durch Oxydation, Bildung von Diazosalzen, oder auf irgend eine andere Weise beseitigt wird. Ebenso verhält sich Chlorwasserstoff, der mit Aethylnitrit eine additionelle Verbindung giebt, die in Nitrosochlorid und Alkohol zerfällt.



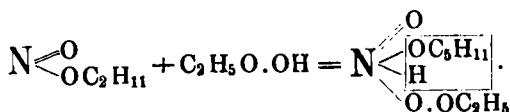
Die Einwirkung der Hydroperoxyde auf die salpetrige Säure und ihre Ester.

Salpetrige Säure und ihre Ester werden durch Hydroperoxyde in Salpetersäure oder Alkylnitrate übergeführt. Man könnte geneigt sein, diese Reactionen einer directen Oxydationswirkung der Hydroperoxyde zuzuschreiben, es ist aber leicht zu zeigen, dass dies unzulässig ist. Aethylnitrit und Hydroperoxyd geben Salpetersäure und Alkohol, das dieselben Elemente enthaltende Substanzenpaar — salpetrige Säure und Aethylhydroperoxyd — dagegen Aethylnitrat und Wasser. Wenn die Hydroperoxyde oxydirend wirken würden, so müsste sich das Band, welches in ihnen die beiden Sauerstoffatome zusammenhält, lösen unter Bildung der additionellen Verbindungen:



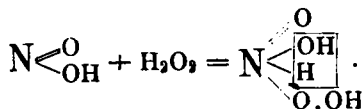
Da diese beiden additionellen Verbindungen nun aber identisch sind, kann das erste Stadium der Einwirkung der Hydroperoxyde nicht in einer Oxydation bestehen, sondern muss auf der Anlagerung der Ionen, einerseits H und andererseits O₂H oder O₂C₂H₅ beruhen. Diese negativen Ionen verhalten sich offenbar wie die Ionen der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffs, es kann daher nicht auf-

fallen, dass sie am Stickstoff verbleiben, während Wasser oder Alkohol abgespalten wird. Die Folge davon ist endlich die Bildung von Nitrosopersäure oder von ihrem Ester, die sich schliesslich freiwillig in Salpetersäure resp. Aethylnitrat umlagern. Zur Beseitigung der letzten Zweifel an der Richtigkeit dieser Anschauung wurde Amylnitrit mit Aethylhydroperoxyd behandelt. Beruht die Wirkung des Letzteren auf einer Oxydation, so mussten Amylnitrat und Alkohol gebildet werden, findet aber eine additionelle Verbindung statt, in welcher der negative Rest aus $\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ besteht, so kann nur Amylalkohol abgespalten und Aethylnitrat erzeugt werden. Der Versuch hat das letztere Resultat ergeben.



Im Folgenden sollen nun die einzelnen, von uns angestellten Versuche über die Einwirkung der Hydroperoxyde auf salpetrige Säure und ihre Ester von diesem Gesichtspunkt aus besprochen werden.

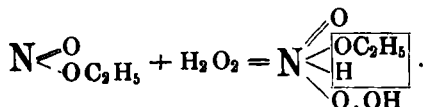
III. Salpetrige Säure wird von Hydroperoxyd augenblicklich zu Salpetersäure oxydirt. Der Vorgang ist nach Obigem folgendermassen aufzufassen:



Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und Nitrosopersäure, welche sich augenblicklich zu Salpetersäure umlagert.

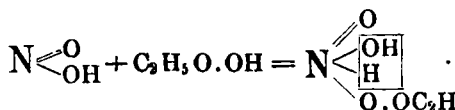
IV. Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd zu Salpetersäure und Alkohol oxydirt.

Die additionelle Verbindung zerfällt, der Theorie gemäss, in Alkohol und Nitrosopersäure. Letztere lagert sich zu Salpetersäure um:

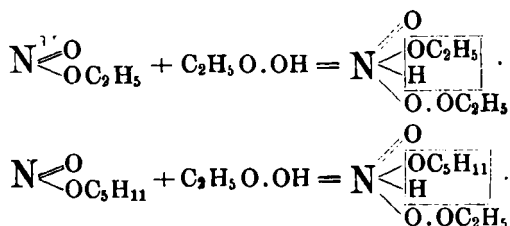


V. Salpetrige Säure giebt mit Aethylhydroperoxyd augenblicklich Aethylnitrat.

Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und den Ester der Nitrosopersäure, der sich zu Aethylnitrat umlagert.



VI und VII. Aethylnitrit und Amylnitrit geben mit Aethylhydroperoxyd Aethylnitrat und Aethyl- resp. Amyl-Alkohol.



118. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Im Folgenden theilen wir einige Beobachtungen mit, die zur Ergänzung unserer früheren Publicationen ¹⁾ dienen sollen.

Brodie hat schon die Bildung von Monopersäuren zweibasischer organischer Säuren beobachtet und namentlich das Baryumsalz der Camphermonopersäure untersucht. v. Pechmann und Vanino ²⁾ haben ferner durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumperoxydhydrat ein Phtalylsuperoxyd dargestellt, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

Vanino und Edmund Thiele ³⁾ haben dann nach derselben Methode ähnliche Superoxyde aus Bernsteinsäure und Fumarsäure erhalten. Ueber die Natur dieser Verbindungen lässt sich nichts bestimmtes sagen, da die Molekulargewichtsbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit derselben unmöglich war. Jedenfalls spricht die Schwerlöslichkeit des Succinylperoxyds aber für eine complicirtere Structur derselben. Mit Alkalien behandelt, liefert das Phtalperoxyd von v. Pechmann und Vanino Phtalmonopersäure, was aber auch keinen Aufschluss über die Molekulargrösse dieser Verbindung giebt.

In der vorliegenden Abhandlung sind nun folgende Abkömmlinge des Hydroperoxydes beschrieben: Phtalmonopersäure, Peroxydphtalsäure und deren Ester, sowie Terephtaldipersäure. Der Aether der Letzteren ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben, weil derselbe für die Charakteristik desselben wichtig ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 858, 1569, 2479 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 1510 [1894].

³⁾ Diese Berichte 29, 1724 [1896].