

ungesättigte Atome oder Atomgruppen das Merkmal, an welchen im Allgemeinen die grössere Reactionsfähigkeit einer Verbindung kenntlich wird; es ist also

Kupferoxydul	relativ zersetzlicher als	Kupferoxyd
Quecksilberoxydulsalz	»	» » Quecksilberoxydsalz
Unterchlorige und Chlorsäure	»	» » Ueberchlorsäure
Schweflige Säure	»	» » Schwefelsäure
Salpetrige Säure	»	» » Salpetersäure
Phenyldiazoniumsalz	»	• Phenylhydrazinsalz.
Benzol	»	» Hexahydrobenzol ¹⁾ .

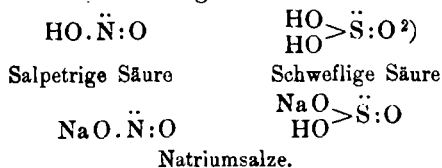
In diesen Verhältnissen liegt eine Gesetzmässigkeit, welche für anorganische wie für organische Körper gilt und von dem Charakter der Verbindungen als Säuren oder Basen, als Elektrolyte oder Nicht-leiter der Elektricität wenig abhängt.

251. D. Vorländer: Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]
(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Salpetrige Säure wird als ungesättigte Verbindung von Permanganat sehr leicht zu Salpetersäure oxydirt, aber salpetrigsaures Alkali widersteht der Oxydation. Andere ungesättigte Säuren zeigen nicht das gleiche Verhalten wie salpetrige Säure: schweflige Säure oder unterchlorige Säure z. B. werden in alkalischer wie in saurer Lösung leicht angegriffen. Wie ist dieser Unterschied zwischen salpetriger Säure und salpetrigsauren Salzen einerseits, schwefliger Säure und schwefligsauren Salzen anderseits zu erklären?

Das salpetrigsaure Salz reagirt neutral und ist in der Lösung als NaNO_2 enthalten; das schwefligsaure Alkali dagegen reagirt alkalisch, wird von Wasser hydrolytisch gespalten und befindet sich in der Lösung zum Theil als $\text{HSO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$. Hiermit kann, wie mir scheint, der Unterschied im Verhalten gegen Permanganat gedeutet und in Formeln zum Ausdruck gebracht werden:

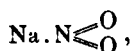


¹⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte 33, 2497 [1900].

²⁾ oder $\begin{array}{c} \text{HO} > \ddot{\text{S}} < \text{O} \\ \text{H} & \text{O} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} \text{NaO} > \ddot{\text{S}} < \text{O} \\ \text{H} & \text{O} \end{array}$.

Salpetrige Säure, schweflige Säure und schwefligsaures Alkali enthalten Wasserstoff in reactiver Stellung; dem salpetrigsauren Salz jedoch fehlt der Wasserstoff, und daher ist es gegen Permanganat beständig¹⁾. Ebenso wie salpetrigsaures Alkali verhält sich Aethylnitrit²⁾, $C_2H_5O.N:O$.

Diese Erklärung schliesst sich an die Betrachtungen der vorhergehenden Abhandlungen an. Die gebräuchliche Auffassung, dass das Natriumnitrit die mehr gesättigte Formel mit fünfwerthigem Stickstoff,



besitzt und deshalb von Permanganat nicht oxydirt wird, halte ich auf Grund der folgenden Versuche nicht für zutreffend.

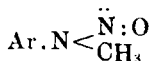
Ich habe gefunden, dass auch Nitrosamine in Gegenwart von Alkalicarbonat beständig gegen Permanganat sind³⁾. Nitrosomethylanilin kann tagelang mit alkalischer Permanganatlösung digerirt werden, ohne eine Oxydation zu Nitromethylanilin zu erleiden. Die Permanganatfärbung verschwindet allmählich, offenbar weil während des fortgesetzten Erhitzens ein kleiner Theil der Nitrosoverbindung zu Methylanilin verseift wird. Nitrosophenylglycincarbonsäure entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht, auch nicht bei längerem Erwärmen im siedenden Wasserbad. Nitrosoalphyttoluidine werden zu Nitrosoalphyllamidobenzoësäuren oxydirt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen ein sehr einfaches Verfahren, stickstoffhaltige Seitenketten gegen Oxydation zu schützen.

¹⁾ In Uebereinstimmung hiermit stehen Beobachtungen, nach welchen die Oxydirbarkeit schwacher Säuren und Phenole mit zunehmender Masse des Alkalis abnimmt. Die Oxydation von Natriumsulfitlösung wird durch überschüssiges Alkali erschwert. Hydrosulfitlösungen sind in Gegenwart von Alkalilauge einigermaassen haltbar, während neutrale oder saure Lösungen sich rasch zersetzen. Die Oxydation von Indoxyl und Indigoweiss durch Luftsauerstoff wird von wenig Alkali katalytisch beschleunigt, aber bei Gegenwart einer grösseren Menge Alkali wieder verzögert. Das Alkali wirkt wie man beim Indoxyl nachweisen kann, zunächst phenolisirend, d. h. $CH_2.CO$ geht über in $CH:C.OH$, und dadurch entsteht eine leicht oxydirbare Combination (vgl. das Verhalten der isomeren Dibenzoylmethane, J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 308, 237). Durch Vermehrung des Alkalis wird dann die Menge des Wasserstoffs in reactiver Stellung in Folge von Salzbildung $CH:C.ONa$ vermindert und damit die Oxydation erschwert.

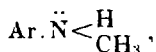
²⁾ In Gegenwart von Sodalösung bei 0°. Das Permanganat wird allmählich vom entstehenden Alkohol reducirt.

³⁾ Ueber das Verhalten der Methylester der Isophenylhydroxylaminnitrosamine gegen Chromsäure berichtet Bamberger, diese Berichte 31, 588 [1898].

Aus der Formel der Nitrosamine,



kann man ableiten, dass dem ursprünglich basischen Methylarylammin,



nach Einführung des N:O das Additionsvermögen für Säuren genommen ist, und dass der Aminstickstoff, im Nitrosamin dreiwertig gesättigt, seine Reactivität in Bezug auf den Wasserstoff des Methyls eingebüsst hat. Da dem reactiven N:O die Beziehung zum Wasserstoff fehlt, so ist das Nitrosamin in allen seinen Theilen beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Mit Hülfe von fünfwerthig gesättigten Stickstoffatomen lassen sich die Eigenschaften der Nitrosamine durch Formeln nicht wiedergeben.

Die Nitrosamine werden durch Säuren verseift unter Abspaltung von salpetriger Säure, demnach in saurer Lösung vom Permanganat zerstört.

Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-toluidin zu Nitrosomethylantranilsäure.

Nach Versuchen von R. v. Schilling und M. Schrödter.

Die Lösung von 24 g Methyl-*o*-toluidin in 31 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 70 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 14.5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser nitrosirt und dann durch Zusatz von 46 g Krystallsoda alkalisch gemacht. Unter fortgesetztem Rühren trägt man in die auf dem Wasserbade erhitze Flüssigkeit solange Kaliumpermanganat (ca. 120 g) ein, bis das ölige Nitrosomethyltoluidin, ausser wenigen Tropfen, in Lösung ist. Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten und erforderlichen Falls eingengten Flüssigkeit fällt man die entstandene Nitrosomethylantranilsäure durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte aus; Schmp. 126—127°.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 15.6. Gef. N 16.0.

Aequiv.-Gew. Ber. 180. Gef. 184.

Zum Vergleich stellten wir die Nitrososäure aus Methylantranilsäure¹⁾ dar.

Nitrosirung der Methylantranilsäure. Die Nitrososäure fällt krystallinisch aus, wenn man die salzsaure Lösung der Methylantranilsäure mit Natriumnitritlösung vermischt; sie schmilzt bei etwa 126° unter Zersetzung, giebt die Liebermann'sche Reaction und ist identisch mit der durch Oxydation erhaltenen Nitrososäure.

¹⁾ Darstellung nach H. Meyer, Wiener Monatsh. 1900. 930.

Methylantranilsäureäthylester. Der Aethylester zeigt ebenso wie der Antranilsäureäthylester keinen charakteristischen Geruch, im Gegensatz zu den angenehm riechenden Methylestern. Man erhält ca. 52 g Aethylester beim Sättigen einer Lösung von 50 g Methylantranilsäure in 250 ccm absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff; Sdp. 172—175° bei 45 mm Druck; Schmp. 39°.

Oxydation von Nitrosoäthyl-*o*-toluidin
zu Nitrosoäthylantranilsäure.

Das gereinigte, frisch destillierte Aethyl-*o*-toluidin wird wie oben beschrieben in der Kälte nitrosirt und in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Wärme mit Kaliumpermanganat oxydirt, welches man portionenweise mit wenig Wasser in die alkalische Flüssigkeit einrührt. Nach 10—12 Tagen war ein Theil des öligen Nitrosoäthyltoluidins noch unverändert. Aus der vom Oel getrennten und eingedampften Lösung erhielten wir durch Ausfällen mit kalter verdünnter Salzsäure die bei 89—90° unter Zersetzung schmelzende Nitrosoäthylantranilsäure. Die Säure scheidet sich anfangs als bräunliches Oel, dann in Form farbloser, abgeflachter Nadeln ab.

Nitrosirung der Aethylantranilsäure¹⁾. Aus einer erkalteten Lösung von 2 g Aethylantranilsäure in 3 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 15 ccm Wasser scheidet sich beim Zutropfen von Natriumnitritlösung die Nitrososäure als gelbliche, zähflüssige Masse aus, welche nach einigen Stunden erstarrt. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 86—88°. Aus der klaren Flüssigkeit erhält man nach mehrstündigem Stehen Krystalle; Schmp. 90—91°; Zersetzung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt; Liebermannsche Reaction.

$C_9H_{10}N_2O_3$. Ber. N 14.4. Gef. 14.7.

Aequiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 192.

Aethylantranilsäuremethylester, isomer mit dem Methylantranilsäureäthylester, ist ein angenehm riechendes Oel; Sdp. 148—150° bei 45 mm Druck; erhalten 16 g Ester aus 20 g roher Aethylantranilsäure und 60 g entwässertem Methylalkohol.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.8. Gef. N 8.2.

Die

Oxydation von Nitrosoäthyl-*m*-toluidin zu Nitrosoäthyl-*m*-amidobenzoësäure

führten wir aus, um zu constatiren, dass die Stellung der Methyle für den Verlauf der Oxydation belanglos ist. Die erhaltene Nitrososäure schmilzt bei 133—135°.

$C_9H_{10}N_2O_3$. Aequiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 190.

¹⁾ Vergl. H. Meyer, a. a. O.

Sie wurde mit einem Präparat verglichen und identificirt, welches wir aus *m*-Amidobenzoësäure darstellten¹⁾.

Oxydation von Nitroso-*o*-tolylglycin zu Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure
(Bearbeitet mit R. von Schilling).

Während die Ausbeuten an Nitrososäure bei der Oxydation der in Alkalicarbonat unlöslichen Oele sehr gering sind, kann die Oxydation des löslichen Glycins zur Darstellung von Phenylglycincarbonsäure dienen:



33 g frisch dargestelltes *o*-Tolylglycin werden in 300 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 15 g Natriumnitrit nitrosirt. Das ölig abgeschiedene Nitroso-*o*-tolylglycin²⁾ löst man ohne von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen, in Soda auf. In die auf 75–85° erwärmte Lösung von Nitroso-*o*-tolylglycin-Natrium trägt man unter Rühren allmählich 80 g pulverisirtes Kaliumpermanganat und dann soviel 3–4-procentige Permanganatlösung ein, bis nach 10–12 Stunden die Oxydation beendet ist.

Um die Nitrosophenylglycincarbonsäure abzuscheiden, wird die alkalische, vom Mangansuperoxyd getrennte Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz gesättigt. Nitrosophenylglycincarbonsäure fällt als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Säure ist identisch mit der Nitrosophenylglycincarbonsäure, welche man durch Nitrosirung von Phenylglycincarbonsäure erhält; sie schmilzt bei etwa 120° unter Zersetzung.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 48.2, H 3.6, N 12.5.

Gef. » 48.6, » 3.9, » 12.6.

Aequiv.-Gew. Ber. 112. Gef. 111, 114.

Zur Darstellung von Phenylglycincarbonsäure sättigt man die alkalische Lösung der Nitrososäure, ohne sie vorher auszusalzen, mit Schwefeldioxyd; Ausbeute 24 g Phenylglycincarbonsäure.

¹⁾ Griess, diese Berichte 5, 1038 [1872].

²⁾ Das ölige Nitroso-*o*-tolylglycin krystallisirt beim Abdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung im Exsiccator; Schmp. 44–45°.