

**414. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber eine Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

Wird Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt, so findet eine heftige Reaction statt, die sich bis zum Sieden der Flüssigkeit steigern kann. Unterwirft man das so erhaltene Gemisch der fractionirten Destillation, so gelingt es rasch, eine Hauptfraction abzuscheiden, die constant bei  $127.7^{\circ}$  (corr.) unter 730 mm Druck übergeht.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man Eisessig mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 in beliebigen Verhältnissen mischt. Hier ist die Einwirkung schwächer und von einer viel kleineren Wärmeentwicklung begleitet (das Thermometer steigt um höchstens  $23^{\circ}$ ); die fractionirte Destillation liefert aber dasselbe Product. Der bei  $127-128^{\circ}$  übergehende Antheil macht fast die Gesamtmenge des Destillates aus, wenn auf 1 Mol. Salpetersäure 2 Mol. Essigsäure in Anwendung gekommen sind.

Die Elementaranalyse des so erhaltenen Productes, welche mit einiger Vorsicht nach dem üblichen Verfahren ausgeführt werden kann, führt zu einer Zusammensetzung, die in der Formel  $C_4H_9NO_7$  ihren Ausdruck findet:

0.1206 g Stbst.: 0.1173 g  $CO_2$ , 0.0569 g  $H_2O$ . — 0.1700 g Stbst.: 0.1634 g  $CO_2$ , 0.0776 g  $H_2O$ . — 0.1879 g Stbst.: 13.5 ccm N ( $16^{\circ}$ , 725 mm). — 0.1107 g Stbst.: 7.9 ccm N ( $21.5^{\circ}$ , 727.8 mm).

$C_4H_9NO_7$ . Ber. C 26.23, H 4.92, N 7.65.

Gef. » 26.52, 26.21, » 5.24, 5.07, » 7.95, 7.72.

Nach diesem Ergebnisse enthält das Product die Elemente von 1 Mol. Salpetersäure und 2 Mol. Essigsäure. Es bleibt zu entscheiden, ob es als ein blosses Gemisch der beiden Körper, oder als eine definirte Verbindung zu betrachten ist. Abgesehen davon, dass es unter Wärmeentwicklung entsteht, spricht schon der Umstand, dass es einen Siedepunkt besitzt, der höher liegt, als derjenige der beiden Componenten, entschieden für letztere Auffassung. Dieselbe wird aber bewiesen durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, die wir sowohl in Aethylenbromid, als in Bromoform ausführen konnten, und welche folgende Werthe ergab<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die anderen, in der Kryoskopie üblichen Lösungsmittel, wie Benzol, Phenol, Nitrobenzol, erwiesen sich in diesem Falle als unbrauchbar, da sie schon in der Kälte angegriffen wurden. Eisessig lieferte viel zu hohe Werthe, was wohl auf ein Zusammenkrystallisiren des Lösungsmittels mit der Substanz zurückzuführen ist.

Aethylenbromid: 38 g; Sbst.: 0.2654 g; Erniedrigung: 0.45°.

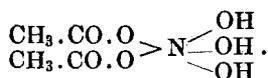
» 38.5 g; » 0.6394 g; » 1.05°.

$C_4H_9NO_7$ . Ber. Mol.-Gew.: 183. Gef. 184, 186.

Bromoform<sup>1)</sup>: 38.8 g; Sbst.: 0.6218 g; Erniedrigung: 1.15°.

$C_4H_9NO_7$ . Ber. Mol.-Gew.: 183. Gef. 192.

Die bei 127.7° siedende Flüssigkeit stellt also eine wohl definierte Verbindung der Formel  $C_4H_9NO_7$  dar; dieselbe entsteht durch Addition von 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. Salpetersäure, oder von 1 Mol. Essigsäureanhydrid zu 1 Mol. des in der Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 enthaltenen Hydrats  $H_3NO_4$ . Ihre Constitution wird wohl durch folgende Formel auszudrücken sein:



Sie wäre demnach anzusehen als ein gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Orthosalpetersäure  $N(\text{OH})_3$ , deren Existenz man in der verdünnten Salpetersäure annimmt. Während aber die Orthosalpetersäure selbst nicht isolirbar ist und bei der Destillation in Wasser und das niedrigere Hydrat  $\text{NO}(\text{OH})_3$  zerfällt, ist ihr Diacetylderivat beständig und kann noch unzersetzt destillirt werden.

Die Diacetylsalpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Ihr Siedepunkt liegt, wie bereits angegeben, bei 127.7° unter 730 mm Druck, und bei 45° unter 17 mm. Ihr spec. Gewicht ist 1.197 bei 15° und 1.189 bei 23°; ihr Brechungsindex  $n_D = 1.38432$  bei 23°.

Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältniss unter schwacher Erwärmung. Die Titration einer solchen Lösung mit Kalihydrat ergab genau 3 Mol. Alkali auf ein Mol. Säure. Daraus soll aber nicht geschlossen werden, dass Letztere als selbstständige, dreibasische Säure functionirt. Die kryoskopische Untersuchung lehrt vielmehr, dass sie in wässriger Lösung vollständig dissociirt und in 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Salpetersäure gespalten wird:

Wasser: 19 g; Sbst.: 1.1194 g; Erniedrigung 2.25°.

» 21 g; » 0.5044 g; » 0.85°.

$2C_2H_4O_2 + HNO_3$ . Ber. Mittleres Mol.-Gew.: 61. Gef. 49, 53.

Diese Unbeständigkeit gegenüber Wasser macht wenig wahrscheinlich, dass die Diacetylsalpetersäure zur Bildung eigener Salze befähigt sein kann. Wenigstens sind alle unsere Versuche in dieser Richtung bis jetzt erfolglos geblieben; es wurden nur Nitrats, oder Gemenge von Nitraten und Acetaten erhalten.

<sup>1)</sup> Constante 144. Vgl. Ampola und Manuelli, Gazzetta chimica 25 (II), 91 [1895].

Auch gegen Hitze ist die Säure wenig beständig. Ein Versuch, ihr Molekulargewicht durch die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer's Verfahren in Xyldampf festzustellen, ergab die Zahl 64.8, welche zeigt, dass bei der nur 10° über dem Siedepunkt der Substanz höher liegenden Temperatur des Versuches, die Diacetylsalpetersäure schon fast gänzlich dissociirt ist.

Auf organische Verbindungen wirkt die Diacetylsalpetersäure meistens energisch ein, und zwar je nach den Umständen acetylirend, oxydirend oder nitrireud. Das genauere Studium dieser mannigfaltigen Reactionen haben wir in Angriff genommen; wir möchten uns dasselbe vorbehalten. Was die Nitrirung aromatischer Körper betrifft, so erhält man in manchen Fällen andere Producte als bei Anwendung von Salpetersäure allein. Eine solche Verschiedenheit ist bereits öfters bei der Nitrirung in Eisessiglösung beobachtet worden; dieselbe ist jetzt leicht verständlich und beruht offenbar auf der vorhergehenden Bildung der Diacetylsalpetersäure.

Wir haben des Weiteren untersuchen wollen, ob andere organische Säuren auch befähigt sind, mit Salpetersäure analoge Additionsproducte zu liefern. Unsere Versuche mit den Homologen der Essigsäure haben bisher Folgendes ergeben:

Ameisensäure reagirt schon in der Kälte äusserst heftig mit rauchender Salpetersäure, unter Bildung rother Dämpfe. Sie wird dabei vollständig zersetzt und scheint ebensowenig ein gemischtes als ein einfaches Anhydrid liefern zu können.

Propionsäure mischt sich unter schwacher Wärmeentwicklung mit rauchender Salpetersäure. Die fractionirte Destillation des Productes führt zu einer Hauptfraction, die bei 140—141° unter 731 mm Druck und bei 53—54° unter 17 mm siedet, und das spec. Gewicht 1.114 bei 16° besitzt. Dieselbe gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2320 g Sbst.: 0.2956 g CO<sub>2</sub>, 0.1371 g H<sub>2</sub>O. — 0.3344 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 733.5 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>7</sub>. Ber. C 34.12, H 6.16, N 6.64.

Gef. » 34.75, » 6.57, » 6.66.

Diese Fraction enthält darnach die Dipropionyl-orthosalpetersäure, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.COO)<sub>2</sub>N(OH)<sub>3</sub>.

Die Reindarstellung dieser Verbindung durch blosse Fractionirung ist aber aus zwei Gründen viel schwieriger als die der Acetylsalpetersäure, erstens weil ihr Siedepunkt fast genau mit dem der Propionsäure selbst zusammenfällt, und zweitens weil bei der öfters wiederholten Destillation (auch im Vacuum) eine nicht unbedeutende Oxydation der Propionsäure stattfindet, was bei der Essigsäure nicht der Fall ist.

Bei der normalen Buttersäure sind diese Schwierigkeiten noch grösser. Ohne Zweifel bildet sich die erwartete Verbindung,

denn bei der ersten Destillation des Gemisches geht die Hauptmenge bei 150—155° über. Durch weitere Fractionirung kann man aber zu keinem reineren Producte kommen, auch wenn man dieselbe unter vermindertem Drucke vornimmt. Die gebildete Verbindung wird immer mehr, sei es durch Dissociation, sei es durch Oxydation, wieder zerstört.

Mit der Isovaleriansäure endlich bekommt man ganz negative Resultate, und gelingt es, aus dem Gemisch durch wiederholte Destillation die Salpetersäure von der Valeriansäure wieder vollständig abzutrennen, während bei jeder Operation ein bedeutender, höher siedender Rückstand (Oxydationsproducte) hinterbleibt.

Die Isolirbarkeit der reinen, gemischten Anhydride scheint also auf nur zwei Glieder der homologen Reihe, die Essigsäure und die Propionsäure, beschränkt zu sein.

Das Studium dieser Verbindungen werden wir fortsetzen.

Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

#### 415. Amé Pictet und A. Steinmann: Ueber Carbonsäuren des *N*-Phenylpyrrols.

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte theilt F. Feist<sup>1)</sup> die Beobachtung mit, dass bei der Darstellung des *N*-Phenylpyrrols durch Destillation von schleimsaurem Anilin nebenbei beträchtliche Mengen *symm.*-Diphenylharnstoff entstehen und erklärt die Bildung dieses Körpers dadurch, dass aus schleimsaurem Anilin primär *N*-Phenylpyrrolcarbonsäureanilid entsteht — wie aus schleimsaurem Ammonium ja auch Carbopyrrolamid — und dass dieses sich mit freiem Anilin umsetzt in *N*-Phenylpyrrol und *symm.*-Diphenylharnstoff.

Diese Angabe von Feist veranlasst uns, die Resultate einiger Versuche, die in der Dissertation des Einen von uns<sup>2)</sup> sowie in den Archives des Sciences physiques et naturelles<sup>3)</sup> bereits niedergelegt worden sind, auch hier kurz mitzuthemen. Diese Resultate bestätigen die Ansicht von Hrn. Feist und erlauben ausserdem, einen Einblick in den Mechanismus der Bildung der Pyrrole aus den schleimsauren Salzen der primären Aminbasen, resp. des Ammoniaks, zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1654 [1902].

<sup>2)</sup> A. Steinmann, Sur quelques dérivés du pyrrol. Diss. Genève 1901.

<sup>3)</sup> Archives des Sc. phys. et nat. (4) 13, 342 [1902].