

448. Peter Klason und Tor Carlson: Zur Kenntniss der organischen Nitrate.

(Eingegangen am 19. Juli 1906.)

Schon seit langer Zeit hat man beobachtet, dass bei der Verseifung der Alkylnitrate neben Alkalinitrat auch Alkalinitrit und gefärbte harzähnliche Producte gebildet werden. Nef¹⁾ findet darin eine Bestätigung für seine Annahme, dass bei Verseifung der Alkylnitrate neben dem normalen Verlauf auch eine Aethylen- und eine Aethyliden Abspaltung eintrete; das Aethyliden wäre dann nach seiner Ansicht die Veranlassung der Nitritbildung, indem es von der abgespaltenen Salpetersäure zum Aldehyd oxydirt wird. Diese Annahme scheint jedoch wenig ansprechend, da die Reaction ja in alkalischer Lösung vor sich geht. Vignon und Maquenne²⁾ nehmen ein isomeres Nitrat, $R.CH(OH).O.NO$, als die Ursache der Nitritbildung an. Ein solches ist aber niemals nachgewiesen worden.

In dieser Arbeit sind wir von der Annahme ausgegangen, dass die Erklärung nicht in der Alkylgruppe liegt, sondern in der Gruppe NO_3 , oder, was dasselbe ist, in der Constitution der Salpetersäure. Sämmtliche Lehrbücher der Welt haben wohl heut zu Tage eine und dieselbe Auffassung vom Bau der Salpetersäure. Es mag aber nicht vergessen werden, dass sämmtliche physikalische Eigenschaften auf eine Persäure, $HO.O.NO$, deuten, wie Brühl³⁾ nachgewiesen hat.

Baeyer und Villiger⁴⁾ sind ebenfalls genöthigt worden, anzunehmen, dass Salpetersäure intermediär eine solche Peroxydform haben kann, was sie durch folgende Reactionen begründen:

1. $ON.OH + C_2H_5.O.OH = ONH(OH).O.O.C_2H_5$
 $= H_2O + ON.O.O.C_2H_5.$
2. $ON.O.C_2H_5 + HO.OH = ONH(O.C_2H_5).O.OH$
 $= C_2H_5.OH + ON.O.OH.$

Diese intermediäre Form hat jedenfalls als die am meisten reaktionsfähige das grösste praktische Interesse.

Da die Umsetzung zwischen einem Alkylnitrat und Alkali in zwei Richtungen verläuft, konnte man annehmen, dass bei der normalen Verseifung der Peroxydcharakter auf das Alkalisalz übergeht,



bei der Verseifung unter Nitritbildung wieder auf den Alkohol,



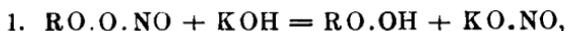
¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 183 [1899].

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [6] 24, 522 [1891].

³⁾ Diese Berichte 31, 1350 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 755 [1901].

Wir haben uns vorgenommen, wo möglich Beweise vorzubringen, ob bei der Verseifung von Alkylnitrat^{en} wirklich primär Alkylperoxyde entstehen oder nicht, denn mit dieser Frage hängt, wie uns scheint, im hohen Grade die Erledigung der Constitution der Alkylnitrate in erster Hand, und diejenige der Salpetersäure in zweiter zusammen.

Eingedenk der leichten Zersetzbarkeit der Peroxyde in alkalischer Lösung, in Aldehyde und Wasser, kann man kaum annehmen, dass sie direct durch Isolirung nachgewiesen werden können. Da aber Wasserstoffsperoxyd und andere Peroxyde mit Alkylsulfhydraten leicht in folgender Weise reagiren: $\text{HO.OH} + 2\text{R.SH} = \text{H.OH} + \text{R.S.SR}$, würde bei Anwesenheit von Alkylsulfhydraten die Reaction so verlaufen:



mithin keine Aldehydbildung und demnach keine Färbung eintreten können. So verhält es sich auch in der That durchgängig, wie die folgenden Versuche ergeben.

Nitro-glycerin. Zu einer etwa 3-procentigen alkoholischen Lösung von Natriumhydrat (3 Mol.) und Phenylsulfhydrat (5 Mol.) wurde Nitroglycerin (1 Mol.), in Alkohol gelöst, zugesetzt. Nach dem Vertreiben der Luft durch Stickstoff wurde das Reactionsgefäß zugeschmolzen und etwa 24 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle hatten gereinigt den Schmp. 60.5° und gaben bei der Analyse die für Phenyldisulfid berechneten Zahlen.

Lässt man die Lösung so lange an der Luft stehen, bis man sich, durch Zugabe von Jod, überzeugt hat, dass alles Sulfhydrat oxydirt ist, filtrirt, concentrirt und behandelt mit absolutem Alkohol, so kann das Glycerin für sich erhalten werden; leicht erkenntlich an seinem süßen Geschmack, Acroleinreaction und Verdunstung im Vacuum.

Nitro-cellulose. Zu einem Gemisch von 2 Theilen Phenylsulfhydrat und $\frac{1}{2}$ Theil Natriumhydrat in 35 Theilen Aether-Alkohol wurde 1 Theil Nitrocellulose als Collodium zugesetzt. Es wurde weiter so verfahren, wie beim Nitroglycerin angegeben ist. Allmählich wurde eine weisse geleeartige Masse erhalten. Nach selbstverständlichen Verfahren konnten hieraus Phenyldisulfid, Alkali-Nitrit und -Nitrat wie auch Cellulose isolirt werden. Die letztere war bei Versuchen im Nitrometer stickstofffrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.40, » 6.46.

Aethyl-nitrat. Die Erscheinungen sind hier ganz dieselben. Während bei Verseifung von Aethylnitrat mit Alkali allein starke

Färbung und Verharzung eintritt, findet nicht das geringste Zeichen davon bei Anwesenheit von Sulphydraten statt. In beiden Fällen entstehen sowohl Alkali-Nitrat wie -Nitrit. Für sich allein sind die organischen Sulphydrate bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf die Nitate.

Wir möchten uns die Fortsetzung dieser Untersuchung nach verschiedenen Richtungen vorbehalten.

Stockholm, Technische Hochschule. Juni 1906.

449. Franz Sachs und Hermann Kantorowicz: Ueber *p*-substituirt *o*-Nitrobenzaldehyde. V.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. August 1906.)

Ausgehend von dem von Sachs und Kempf¹⁾ zuerst dargestellten und dann von Sachs und Sichel²⁾ weiter untersuchten 2.4-Dinitrobenzaldehyd haben wir einige neue Nitrobenzaldehyde aufgefunden. Wir reducirten das Oxim des genannten Aldehydes partiell in der *p*-ständigen Nitrogruppe und diazotirten das dabei erhaltene Amin in saurer alkoholischer Lösung mittels Amylnitrit. Wir erhielten so *o*-Nitro-*p*-diazoniumbenzaldehyd, der sich mit Aminen und Phenolen zu schön gefärbten Azofarbstoffen kuppeln liess, die durch Nachbehandlung, auf der Faser, mit Phenylhydrazin ausserordentlich echte Färbungen ergaben. Weiter stellten wir aus der Diazoverbindung nach bekannten Methoden den 4-Jod-2-nitrobenzaldehyd und den 4-Oxy-2-nitrobenzaldehyd dar, die beide in guter Ausbeute erhalten wurden. Endlich beschreiben wir noch einige neue Derivate des Dinitrobenzaldehyds, meist Hydrazone und dergl., sowie des 2.4.6-Trinitrobenzaldehydes.

Die Eigenschaft, mit Aceton und Alkali Indigo zu bilden, besitzen die Azoderivate des *o*-Nitrobenzaldehydes übrigens nicht mehr, während der 2.4-Dinitroaldehyd, sowie die 4-Halogensubstitutionsproducte leicht in Indigofarbstoffe übergehen. Auch aus dem Oxyaldehyd konnten wir einen Indigo bisher nicht erhalten. In Bezug auf die Lichtempfindlichkeit ist der 4-Jod-2-nitrobenzaldehyd allen anderen weit überlegen; er konnte bei hellem Tageslicht nicht mit Wasserdampf destillirt werden, ohne dass in erheblichem Betrage Umlagerung in die Jod-nitrosobenzoësäure eintrat.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1224, 2704 [1902]; 36, 3239 [1903].

²⁾ Diese Berichte 37, 186 [1904].