

verdünnt sind. Um schweflige Säure neben Schwefelwasserstoff nachzuweisen, leitet man das Gas durch eine U-Röhre mit heißer CdSO_4 -Lösung, dann durch eine U-Röhre mit der Fuchsin-Malachitgrün-Lösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt ist. Wird dieses Reagens entfärbt und nimmt dasselbe mit Acetaldehyd eine violette Färbung an, so weist dies auf die Gegenwart von schwefliger Säure hin. Ich gedenke, diese Anwendung noch näher zu untersuchen.

Endlich füge ich bei, daß man mittels des Fuchsin-Malachitgrün-Reagens auch verdünnte Lösungen von Sulfhydrat und Sulfiden unterscheiden kann, denn die ersteren entfärben die Farbstofflösung nicht, während die letzteren dies tun.

Ob man das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens oder eine andere Lösung von Triphenylmethanfarbstoffen auch zur direkten maßanalytischen Bestimmung der Sulfite neben Thiosulfaten verwenden kann, darüber sollen weitere Versuche entscheiden.

Ich beabsichtige, gemeinschaftlich mit meinem Kollegen, Doc. J. Hanuš, meine Probe auch dem Nachweis von schwefliger Säure oder Sulfiten in der Nahrungsmittelchemie anzupassen.

Über die Wirkung der normalen Sulfite auf Lösungen von Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen gedenke ich später zu berichten.

Aus dem Chem. Labor. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule in Prag.

65. Heinrich Wieland: Eine neue Knallsäuresynthese. Über den Verlauf der Knallsäurebildung aus Alkohol und Salpetersäure.

[Mitteil. aus dem chem. Labor. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 15. Januar 1907; mitgeteilt in der Sitz. von Hrn. W. Löb.)

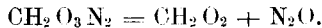
Die kürzlich mitgeteilte Beobachtung, daß die Benznitrolsäure sich außerordentlich leicht in salpetrige Säure und das unbeständige Benzonitriloxyd spaltet¹⁾:



veranlaßte mich, auch die Zersetzungserscheinungen der Methyl-nitrolsäure, $(\text{H})(\text{O}_2\text{N})\text{C}:\text{N}:\text{OH}$, zu studieren, in der Absicht, dabei auf das unbekannt einfache Nitriloxyd, $\text{H}.\text{C}:\text{N}:\text{O}$, das Isomere der Cyansäure und der Knallsäure, oder auf seine Umformungsprodukte zu stoßen. Dabei konnte ich die Bildung dieser interessanten Substanz vorerst nur wahrscheinlich machen, indem die Methylnitrolsäure beim Kochen

¹⁾ Diese Berichte 39, 2523 [1906].

mit Wasser und verdünnten Säuren zum großen Teil in Ameisensäure und Stickoxydul zerfiel:

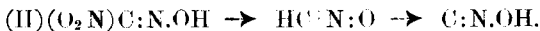


Diese Art des Zerfalls hat schon Tscherniak¹⁾, ein Schüler von V. Meyer, festgestellt. Ich vermute, daß dabei zunächst Spaltung im oben gedachten Sinne, in salpetrige Säure und Nitrioxyd, erfolgt, daß aber die gebildete salpetrige Säure das sicherlich sehr empfindliche Nitrioxyd zerlegt²⁾ und sich mit dem so entstehenden Hydroxylamin zu Stickoxydul vereinigt.

Neben diesen Sprengstücken entsteht, je nach den gewählten Reaktionsbedingungen, in mehr oder minder großer Menge eine andere wichtige Verbindung, nämlich die Knallsäure, offenbar auf Grund einer ähnlichen Umsetzung, wie sie von Nef³⁾ beim Formylchloridoxim entdeckt worden ist:



Während Nef diese Reaktion aus einer direkten Dissoziation in Chlorwasserstoff und Carbyloxim erklärt, ließe sich aus der analogen Reaktion der substituierten Hydroxamsäurechloride und Nitrolsäuren, $\text{R}:\text{C}(\text{N}:\text{OH})(\text{Cl}, \text{NO}_2)$, wohl auch die Auffassung entnehmen, daß primär das unbeständige Nitrioxyd entsteht, das dann zur Knallsäure isomerisiert wird.



Am besten wird die Knallsäure in Form ihres Silber oder Quecksilbersalzes erhalten, wenn man die Zersetzung der Methylnitrolsäure in [schwach salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Silber- oder Quecksilbernitrat in der Hitze vor sich gehen läßt. Man versetzt in einem weiten Reagensglas die klare Lösung von 0.5 g reiner Nitrolsäure in 4 ccm Wasser mit 1 ccm 30-prozentiger Salpetersäure und mit einem Überschuß 10-prozentiger Silbernitratlösung (4 ccm) und erhitzt über der freien Flamme zum Sieden. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein unter heftiger Gasentwicklung, und gleichzeitig beginnt die klare Lösung, sich durch krystallinisch erscheinendes Knallsilber zu trüben. Man kocht noch 5 Minuten, läßt erkalten und filtriert das in erheblicher Menge abgeschiedene Silbersalz ab. Nach zweitägigem

¹⁾ Ann. d. Chem. **180**, 169.

²⁾ Die Spaltbarkeit der Nitrioxyde in Carbonsäure und Hydroxylamin hat A. Werner beim Benzonitrioxyd entdeckt: $\text{C}_6\text{H}_5:\text{C}:\text{NO} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NH}_2:\text{OH}$. Diese Berichte **27**, 2200 [1894].

³⁾ Ann. d. Chem. **280**, 310 [1894].

Trocknen im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure wurde die Substanz analysiert. Ausbeute: 0.25 g = 35 % der Theorie.

I. 0.0958 g Sbst.: 0.0916 g AgCl. — II. 0.1091 g Sbst.: 0.1045 g AgCl.
CNOAg. Ber. Ag 72.00. Gef. I. Ag 71.96, II. 72.09.

Das Knallsilber zeigt alle Eigenschaften, die diese, namentlich von Nef genauer untersuchte, Verbindung besitzen soll. Mit konzentrierter Salzsäure tritt sofort der betäubende Geruch der Knallsäure auf, die Lösung enthält massenhaft Hydroxylamin. Aus heißem Wasser, in dem das Salz recht schwer löslich ist, erscheint es bei langsamen Erkalten in schönen glänzenden Nadeln. Über der Flamme oder bei Berührung mit einem heißen Draht explodiert es mit außerordentlicher Heftigkeit. In der Kälte fand ich die Empfindlichkeit gegen Berührung nicht so groß, wie Nef (loc. cit., S. 308) angibt. Auch in starker Salpetersäure ist das Salz unlöslich, durch Salzsäure wird es sofort zerlegt. Mit Chlorkalium wurde das charakteristische, schon von Liebig entdeckt Doppelsalz, $C:N.O Ag, C:N.OK$, wohl das Kaliumsalz der Silberknallsäure $(Ag \begin{smallmatrix} CNO \\ CNO \end{smallmatrix})H$ dargestellt, das auch von Nef zum Nachweis des Knallsilbers benutzt worden ist. 0.2 g Knallsilber wurden in Suspension mit einer Lösung von 0.05 g Chlorkalium versetzt, dann wurde vom Chlorsilber abfiltriert und auf dem Wasserbade auf 2—3 cm eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert das auch stark explosive Salz in reichlicher Menge in schönen Nadeln aus.

Zur Darstellung des Knallquecksilbers arbeitet man bei größerer Konzentration (2 cm Wasser); man erhält dann auf die gleiche Weise das prächtig krystallisierende Salz, das sich aus heißem Wasser viel leichter umkrystallisieren läßt und durch seine ausgeprägten Eigenschaften: Explosivität — die aber hinter der des Knallsilbers beträchtlich zurücksteht —, Unlöslichkeit in Salpetersäure, durch den charakteristischen Knallsäuregeruch beim Zerlegen mit Salzsäure, mit Leichtigkeit identifiziert wurde.

Die knallsauren Salze entstehen aus der Methylnitrolsäure auch in mineral säurefreier Lösung und in der Kälte, allerdings in geringerer Menge. Gibt man zur wäßrigen Lösung der Säure Silber- oder Quecksilbernitrat, so fallen zuerst sofort die farblosen Salze, $(H)(O_2N)C:N.O Ag(hg)$, aus, die vollkommen den (löslichen) Salzen des Formylchloridoxims $(H)(Cl)C:N.O Ag(hg)$ entsprechen. Schon nach wenigen Sekunden beginnt ihre Zersetzung unter starkem Aufschäumen. Die knallsauren Salze werden so in sehr geringer Menge erhalten.

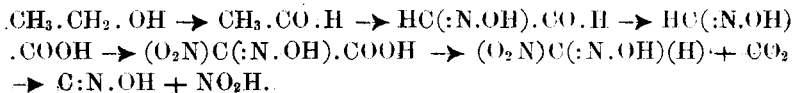
Die weiteren Produkte, die bei der beschriebenen Zersetzung der Methylnitrolsäure auftreten, sind neben Ameisensäure und Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak, wenig salpetrige Säure und Stickoxyd. Daß

das hauptsächlichste Spaltungsstück, die salpetrige Säure, kaum in Erscheinung tritt, rührt davon her, daß sie sich der Hauptmenge nach mit dem gleichzeitig entstehenden Hydroxylamin wie oben erörtert, zu Stickoxydul umsetzt, und daß sie außerdem einen Teil der Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert. Daß sie aber in der Tat das primäre Zersetzungsprodukt bildet, läßt sich leicht zeigen, wenn man der wäßrigen Lösung der Nitrolsäure Jodkalium beifügt: schon bei schwachem Erwärmen wird massenhaft Jod frei gemacht.

Folgerungen aus der neuen Synthese.

Die hier mitgeteilte Knallsäurebildung aus der Zersetzung der Methylnitrolsäure durchbricht nun mit einem Male die Schatten, die bisher über dem Weg der ersten Knallsäuresynthese, der aus Alkohol und Salpetersäure, gebreitet lagen. Auch ohne absolut beweisende experimentelle Belege, die ich übrigens beizubringen versuchen will, läßt sich schon jetzt mit Sicherheit die Bahn bezeichnen, die jene anscheinend so komplizierte Reaktion zurücklegt: Sie wird vom Äthylalkohol zunächst zum Acetaldehyd führen, der, wie das Aceton, zuerst den Eintritt stickstoffhaltiger Gruppen gestattet. Unter gleichzeitiger weiterer Oxydation der Aldehydgruppe wird sich die Isonitrosoverbindung in die Nitrolsäure verwandeln, ganz ebenso wie dieses Jovitschitsch¹⁾ für den Oximidoessigester, $\text{COOR.C}(:\text{N.OH})(\text{H})$, $\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{COOR.C}(:\text{N.OH})(\text{NO}_2)$, und Behrend und Schmitz²⁾ beim Aceton, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{N}_2\text{O}_2} \text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(:\text{N.OH})(\text{NO}_2)$, gezeigt haben. Und mit der Abspaltung der Kohlensäure wird der Prozeß in der hier behandelten Zersetzung der Methylnitrolsäure, in der Entstehung der Knallsäure, auslaufen.

In Formeln dürfte sich der Verlauf etwa folgendermaßen ausdrücken:



Die Kommunikation zwischen diesen Etappen ist schon jetzt fast vollständig hergestellt. L. Wöhler³⁾ hat vor 1½ Jahren bei der Untersuchung des Knallsäureproblems die Erfahrung gemacht, daß der Acetaldehyd ein noch reaktionsfähigeres und geeigneteres Material zur Knallsäuresynthese darstellt als der Alkohol, und einige Zeit vorher hat Ponzio⁴⁾ die Oximidoessigsäure, das vierte Glied meiner Reihe, durch Stickstoffdioxyd in Methylnitrolsäure überführen können.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 1213 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. **277**, 310.

³⁾ Diese Berichte **38**, 1345 [1905].

⁴⁾ Gazz. chim **34**, I, 510 [1903].

Jetzt wissen wir auch, warum sich Knallsäure niemals durch nitrose Oxydation eines Methanderivats bilden kann; der Angriff der salpetrigen Säure erfolgt in Form der Isonitrosierung erst dann, wenn eine Methylgruppe durch die Nachbarschaft der C:O-Doppelbindung einer Aldehyd- oder Ketongruppe reaktionsfähig geworden ist. So gewährt unter den rasch vorüberziehenden Oxydationsphasen des Alkohols der Aldehyd dem Stickstoff den Eintritt. Daß das Vorhandensein der höheren Stickstoffoxyde beim Knallsäureprozeß unumgänglich nötig ist, hat Wöhler in der zitierten Arbeit gezeigt.

Mit dem Studium der weiteren Umsetzungen der Methylnitrosäure bin ich noch beschäftigt.

66. Eug. Grandmougin: Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze. (IV. Mitteilung über Hydrosulfit.)

(Eingegangen am 28. Januar 1907.)

Zu einer Suspension von 250 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser läßt man unter gutem Umrühren und Kühlung eine Diazoniumsalzlösung zufließen, die aus 93 g Anilin, 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 1000 ccm Wasser und 75 g NaNO_2 in bekannter Weise hergestellt wurde.

Es scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die meistens rötlich gefärbt ist, und mit einem in der Reaktion gebildeten öligen Körper durchtränkt ist.

Nach ca. einstündigem Stehen wird filtriert und der Filtrückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine Trennung der beiden Bestandteile bewirkt wird. Der ölige Körper geht mit Wasserdampf über und erweist sich als Diazobenzolimid, von dem ungefähr $\frac{1}{4}$ des verwandten Anilins gebildet wird.

Der Kolbenrückstand wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und ergibt dann weiße, glänzende Blättchen, die bei 164.5° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen und sich als Phenylbenzolsulfazid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erwiesen.

0.1306 g Sbst.: 13.4 ccm N (16° , 733 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.42.

Durch Oxydation mit HgO erhält man das charakteristische, in roten Blättchen krystallisierende Benzoldiazosulfon¹⁾ (benzolsulfinsaures Diazobenzol).

¹⁾ W. Königs, diese Berichte **10**, 1532 [1877].