

beiden isomeren Körper — vorkommt. Der Verlauf müßte dann vielmehr durch die Gleichung

$$-\frac{dA}{dt} = k_x A_x B + k_y A_y B;$$

dargestellt werden.

Nur wenn  $k_x$  gleich  $k_y$  ist, würde dasselbe Resultat gefunden werden, d. h. wenn beide Isomere dieselbe Umsetzungsgeschwindigkeit besäßen.

Es mag schließlich hier noch daran erinnert werden, daß die in der Technik vorkommende Reduktion von nitrierter Cellulose zu Cellulose durch Schwefelammonium in den in dieser Abhandlung erwähnten Tatsachen ihre Erklärung findet.

Stockholm, Technische Hochschule, September 1907.

### 597. Tor Carlson: Über die alkalische Verseifung von Alkyl- nitraten bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In der voranstehenden Abhandlung von Klason und mir ist gezeigt worden, daß bei der alkalischen Verseifung von organischen Nitraten die dabei stattfindende Nitritbildung begleitet ist von primär entstehendem Alkylperoxyd laut der Formel:  $RO.O.NO + KOH = RO.OH + KO.NO$ , eine Reaktion, die namentlich deswegen von großem Interesse ist, weil sie ein starkes Indizium für die Auffassung der Nitrats und der Salpetersäure selbst als Peroxyde ist.

Es muß indessen sogleich bemerkt werden, daß die immer auftretende Bildung von mehr oder weniger dunkelgefärbten Harzen ausschließlich vom Alkylkomplex des Nitrats her stammt und also nicht wie bei der Reduktion der Nitroderivate durch Alkalialkoholate auf Oxydation des Lösungsmittels beruht. Wird z. B. die Reaktion in Methylalkohol oder Pyridin vorgenommen, so tritt dieselbe Färbung des Reaktionsgemisches von dem fast schwarzen Aldehydharz beim Äthylnitrat bis zu dem gelbroten Harz beim Amylnitrat hervor, während Formaldehyd resp. Ameisensäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden können.

Es ist indessen nicht möglich, die Abnahme der Alkalititer als ein analytisches Moment für die Beurteilung des Fortschritts der Reaktion zu benutzen. Die Zersetzungsprodukte der Aldehyde binden nämlich auch Alkali (bei der Verseifung von Glykolnitrat werden etwa 3, bei Nitroglycerin etwa 5 Mol. Alkali per Mol. Nitrat ver-

braucht). Die Anwesenheit von Nitrit in der alkalischen Lösung macht auch die Bestimmung unsicher. Das Verhältnis zwischen dem bei der Reaktion gebildeten Nitrat und Nitrit wurde aber in folgender Weise ermittelt. Nachdem das Lösungsmittel und etwa noch unzersetztes Alkylnitrat im Vakuum abdestilliert waren, wurde der Rückstand in einen Kolben gebracht und derselbe durch Kochen evakuiert; hiernach wurde das Nitrit durch verdünnte Salzsäure und Jodkalium und unmittelbar nachher die Salpetersäure durch Eisenchlorür zersetzt. Das molekulare Verhältnis zwischen Nitrat und Nitrit ist dann dasselbe wie das zwischen den bei 0° und 760 mm erhaltenen Mengen Stickoxyd. Diese einfache und zuverlässige Methode ergab folgende Werte:

Temp. 70°, Lösungsmittel: Äthylalkohol (95 %), Konz.: 0.5-n.

$\text{CH}_3.\text{NO}_3$	gibt nur Spuren von Nitrit,					
$\text{C}_2\text{H}_5.\text{NO}_3$	wird zu etwa 7 % zu Nitrit verseift,					
$n\text{-C}_3\text{H}_7.\text{NO}_3$	»	»	»	17	»	»
$i\text{-C}_4\text{H}_9.\text{NO}_3$	»	»	»	35	»	»
$i\text{-C}_8\text{H}_{17}.\text{NO}_3$	»	»	»	20	»	»

Die Nitritbildung steigt somit mit wachsendem Alkylkomplex, aber sie liegt doch bedeutend niedriger als bei Verseifung mit Alkalimercaptid. Die Resultate, die ja charakteristisch für die resp. Alkylnitrate sein sollten, sind nur in abgerundeten Zahlen angegeben. Es zeigt sich nämlich, daß nur beim Innehalten von genau derselben Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel übereinstimmende Werte erhalten werden, was vermutlich darauf beruht, daß die sekundär entstehenden Aldehyde reduzierend auf die Alkylnitrate einwirken. Baur<sup>1)</sup>, welcher das Reduktionspotential für Form- und Acetaldehyd in alkalischer Lösung gemessen hat, gibt an, daß sie als Reduktionsmittel von etwa derselben Stärke sind wie alkalische Zinnchlorürlösung.

Bei den Nitraten der polyatomigen Alkohole geht die Umsetzung bedeutend rascher, und hier wird auch viel mehr Nitrit gebildet. So wird Nitroglycerin zu 67 %, Glykolnitrat zu 87 % und Nitrocellulose (12.5 % Stickstoff) zu etwa 82 % als Alkalinitrit verseift. Bei diesen wird auch der Alkylkomplex mehr oder weniger vollständig zerstört (beim Glykolnitrat wird Glykolsäure erhalten, wahrscheinlich entstanden bei der Einwirkung von Alkali auf Glyoxal, das seinerseits vom Glykolyperoxyd stammt). Glykol, Glycerin, Cellulose werden daher bei dieser Verseifung nicht regeneriert<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3733 [1901].

<sup>2)</sup> Über die Verseifungsprodukte von Nitrocellulose vergleiche Häussermann, diese Berichte 37, 1624 [1904].

Wie früher gezeigt worden ist, hat man nun in dem bei der Verseifung eines Alkylnitrats entstehenden Aldehyd ein sekundäres Produkt von in erster Hand gebildetem Peroxyd, welches in alkalischer Lösung zerfällt:  $R.CH_2.O.OH = R.CHO + H_2O$ .

Entsteht indessen primär ein Alkylperoxyd, so darf man erwarten, daß bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd die Aldehydbildung unterbleibt und der Alkohol regeneriert wird, ebenso wie bei Anwesenheit von einem Mercaptan, wenn auch aus anderen Gründen, und zwar unter Sauerstoffentwicklung:



Der Versuch hat diese Annahme völlig bestätigt. So wurde z. B. aus Nitrocellulose (12.5 % Stickstoff) bei der Verseifung mit Natriumalkoholat und Wasserstoffperoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung die ganze Menge Cellulose (in hydrierter Form) regeneriert, die nach schwacher Ansäuerung als feines Pulver ausfiel. Der Nitritgehalt betrug etwa 82 %.

Hier muß aber zugleich bemerkt werden, daß auch bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu dem bereits braungefärbten Verseifungsprodukt dasselbe rasch entfärbt wird, indem die Aldehydzersetzungsprodukte leicht oxydiert werden. Bei dieser Reaktion wird aber nur sehr wenig Sauerstoff entwickelt, und namentlich werden hierbei die polyatomigen Alkohole nicht regeneriert.

Nach obenstehender Gleichung sollte für jedes Molekül gebildetes Nitrit 1 Mol. Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Der Versuch gibt zwar hiermit nicht völlig übereinstimmende Werte. Dieses beruht aber teils darauf, daß Wasserstoffperoxyd schon von Alkali selbst katalytisch zersetzt wird, teils darauf, daß der entstehende Alkohol in gewissen Fällen als mehr oder weniger kräftiger »Acceptor« wirkt; schließlich muß ein Überschuß von Wasserstoffperoxyd anwesend sein, um der zersetzenden Einwirkung von Alkali entgegenzuwirken. Immer erhält man jedoch Resultate, die nicht zweideutig sein können.

Versuch 1. 0.57 g Nitroglycerin, 50 ccm Wasserstoffperoxyd (1%) und 0.6 g Natronlauge in 100 ccm Alkohol gelöst, entwickelten in 20 Stunden (auf 0° und 760 mm reduziert) 138 ccm Sauerstoffgas.

Versuch 2. 0.6 g Natronlauge und 50 ccm Wasserstoffperoxyd (1%) in 100 ccm Alkohol gaben unter genau denselben Versuchsbedingungen 21 ccm Sauerstoff. Es kann somit angenommen werden, daß durch die Verseifung des Nitroglycerins  $138 - 21 = 117$  ccm Sauerstoff entwickelt worden sind. Die Lösung enthält 67% Nitrit, wonach theoretisch 120 ccm Sauerstoff erhalten werden sollten.

Versuch 3. 0.57 g Nitroglycerin, 0.6 g Natronlauge, 100 ccm Alkohol. Nach vollständiger Verseifung wurden 50 ccm Wasserstoffperoxyd (1%) und 0.6 g Natronlauge zugesetzt. Nach Verlauf derselben Zeit wie oben waren nur

1.5 cem Sauerstoff entwickelt, offenbar weil das Aldehydharz als Acceptor gedient hatte.

Es dürfte kaum nötig sein, hervorzuheben, daß diese Tatsachen keineswegs in Übereinstimmung mit Nefs<sup>1)</sup> Dissoziationstheorie zu bringen sind, wie interessant und fruchtbringend sie sich auch bei gewissen anderen Alkylverbindungen gezeigt hat. Als der am schwersten wiegende Grund für eine Alkyldendissoziation bei den organischen Nitraten wird von Nef die Umsetzung zwischen Benzylnitrat und Natriumacetessigester angeführt<sup>2)</sup>. Benzylnitrat gibt nämlich mit Alkali allein etwa 90% Nitrit und Benzaldehyd. Bei der Anwesenheit von Acetessigester bleibt die Nitritbildung fast aus, was nach Nef auf einer Dissoziation des Benzylnitrats in Salpetersäure und Phenylmethylen,  $C_6H_5 \cdot CH<$ , und darauffolgende Anlagerung von Acetessigester beruht.

Werden nun die Reaktionen mit Natriumacetessigester unter Benutzung von anderen Alkylnitraten, z. B. Äthylnitrat, Nitroglycerin u. a., angestellt, zeigt sich indessen dieselbe Aldehydverharzung, und es entsteht dieselbe Menge Nitrit wie bei direkter Behandlung mit Alkali. Es handelt sich daher bei den oben erwähnten Versuchen Nefs offenbar um ein dem Benzylnitrat spezifisch zukommendes Alkylierungsvermögen. Dies wird noch deutlicher aus der Umsetzung dieses Nitrats mit Alkalimercaptid. Hier sollte ja wie bei den anderen monatomigen Nitraten die Nitritbildung größer sein als mit Alkali allein; aber in Wirklichkeit verhält sich die Sache gerade umgekehrt, es bildet sich gar kein Nitrit, sondern die Reaktion geht quantitativ nach der Formel:



6.05 g Benzylnitrat gaben 7.86 g Benzylphenylsulfid (ber. 7.90 g). Weiße, rhombische Tafeln, Schmp. 40°.

$C_{11}H_{12}S$ . Ber. C 77.93, H 6.05, S 16.02.

Gef. » 77.71, » 6.11 » 15.95.

Im Verlauf der alkalischen Verseifung von Alkylnitraten bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd haben wir somit einen zweiten Beweis für die Entstehung der Alkylperoxyde im Zusammenhang mit der Nitritbildung.

Stockholm, Technische Hochschule, September 1907.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 309, 126 [1899].

<sup>2)</sup> l. c. 309, 172.