

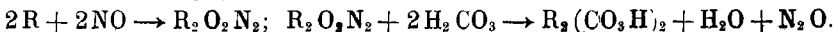
Folgender Versuch lieferte verhältnismäßig glatt den reinen Kohlenwasserstoff direkt aus der neutralen, nur durch Vorwäsche von ungesättigten Anteilen befreiten Urteerfraktion, die zu 90% zwischen 194 und 200° siedete: 168 g der Fraktion wurden im Scheidetrichter mit der gleichen Gewichtsmenge Monohydrat 1½ Stdn. tüchtig durchgeschüttelt. Nach längerem Absitzen wurden die entstandenen Sulfonsäuren abgezogen und das unangegriffene Öl (80 g) nochmals ebenso lange mit 100 g Monohydrat geschüttelt. Es blieben dann noch 60 g Öl übrig, welche von der dünnen, flüssigen Schicht entstandener Sulfonsäuren abgehoben wurden. Diese schieden nach kurzem Stehen glänzende Krystallblätter aus, deren Menge sich auf Zusatz von 20 ccm Wasser noch vermehrte. Dabei trat Erwärmung auf etwa 60° ein. Die festen Ausscheidungen wurden abgesaugt. Sie erwiesen sich durch Schmp. (82–83°) und Mischprobe als reines Duroil (1 g). Beim Behandeln der durchgesaugten flüssigen Sulfonsäuren mit überhitztem Wasserdampf wurde eine weitere kleine Menge des festen Kohlenwasserstoffes im Kühler als vorübergehend erstarrende Kruste sichtbar.

### 201. Ernst Weitz und Wilhelm Vollmer: Eine neue Darstellungweise von Natriumhyponitrit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. April 1924.)

Wie Weitz und Th. König<sup>1)</sup> kürzlich mitgeteilt haben, entstehen bei der Einwirkung von NO + CO<sub>2</sub> auf freie (Di-)Pyridinium-Radikale neben N<sub>2</sub>O die zugehörigen (Di-)Pyridinium-bicarbonate. Diese Produkte wurden aufgefaßt als Spaltstücke der (Di-)Pyridinium-hyponitrite, die primär durch Addition von NO an die »metallähnlichen« Radikale, über unbekannte Nitrosometalle hinweg gebildet sein sollten:

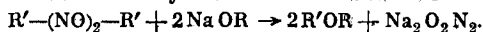


Eine analoge Entstehung von Hyponitriten, nämlich durch Einwirkung von NO auf die Lösungen<sup>2)</sup> der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak (sog. Na-Ammonium usw.), z. B.  $2Na(NH_3)_x + 2NO \rightarrow Na_2O_2N_2 + 2xNH_3$ , ist tatsächlich schon vor längerer Zeit von Joannis<sup>3)</sup> beschrieben worden. Da neuerdings aber die Schlüsse dieses Autors angezweifelt worden sind<sup>4)</sup>, haben wir den Versuch mit dem Na-Ammonium nachgeprüft, worüber zunächst kurz berichtet sei:

<sup>1)</sup> B. 55, 2866 [1922].

<sup>2)</sup> Die aus diesen Lösungen in festem Zustand isolierten NH<sub>3</sub>-Verbindungen der Erdalkalimetalle, z. B. Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, werden als echte komplexe Metallradikale aufgefaßt (Kraus, Am. Soc. 30, 653 [1908], W. Biltz, Z. El. Ch. 26, 374 [1920], W. Biltz und Hüttig, Z. a. Ch. 114, 241 [1920]). In den Lösungen der Alkalimetalle darf man wohl ähnliche NH<sub>3</sub>-Komplexe annehmen, selbst wenn feste Verbindungen daraus bisher noch nicht einwandfrei erhalten worden sind (vergl. Ruff und Zedner, B. 41, 1953 [1908], über die Verbindung Na(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). Gegen das verschiedentlich angenommene Vorliegen kolloidaler Lösungen spricht die beobachtete Dampfdruck-Erniedrigung und das Fehlen jeglicher Ausflockungserscheinungen.

<sup>3)</sup> C. r. 118, 713 [1894]; A. ch. [8] 7, 96 [1906]. — Einfache Addition von NO an flüssiges K- oder Na-Amalgam gelingt nach Hantzsch und Kaufmann, A. 292, 320 [1896], nicht. Hier sei auch die Angabe von Wieland, B. 36, 2566 [1903], erwähnt, daß Hyponitrit aus gewissen Nitrosoverbindungen mit der Gruppe —(NO)<sub>2</sub>—, z. B. dem Styrolpseudonitrosit, durch bloße Alkohololyse mit Na-Alkoholat entstehen kann:

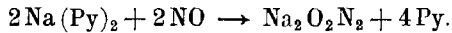


<sup>4)</sup> vergl. Fr. Ephraim, Anorg. Chemie, 1922.

Die Einwirkung des NO wird vorteilhaft in einem Rundkolben vorgenommen, der nur zu etwa  $\frac{1}{8}$  von der Lösung erfüllt ist, damit beim Umschwenken, ständig in der Kohlensäure-Äther-Mischung, die Berührungsfäche mit dem Gas möglichst groß ist. Bei einem Ansatz von  $\frac{1}{2}$  g Na in 25 ccm flüssigem  $\text{NH}_3$  war die NO-Aufnahme innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stde. beendet, sie erreichte ungefähr den theoretischen Betrag von  $\frac{1}{2}$  l. Die ursprünglich tiefblaue, kupferrot glänzende Flüssigkeit war dann entfärbt und von einem blaßgelben, schleimigen Niederschlag erfüllt. Nach dem Abdunsten des  $\text{NH}_3$  in offener Schale und zuletzt im  $\text{CaCl}_2$ -Exsiccator hinterblieb eine weiße, kreibige Masse, die an der Luft schnell feucht wurde.

Das trockne Reaktionsprodukt löst sich in Wasser unter starker Gasentwicklung<sup>5)</sup>. Diese Lösung gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  braungefärbten Niederschlag, der anscheinend auch etwas metallisches Silber enthält; säuert man sie jedoch vor der Fällung schwach mit Essigsäure an, so scheidet sich hernach rein gelbes Silberhyponitrit aus. Versetzt man andererseits die möglichst konzentrierte, unter Kühlung bereitete Rohlösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so krystallisieren farblose Blättchen aus, 0,3 g auf 0,5 g angewandtes Na, die mit dem unten beschriebenen 9-Hydrat des Na-Hyponitrits identisch sind. Joannis hat die kryst. Alkalisalze nicht dargestellt, sondern sich mit der Fällung und Bestimmung des Silbersalzes begnügt.

Wenn somit die Angaben dieses Autors grundsätzlich auch bestätigt sind, so ist doch der Weg über die »Metall-Ammonium«-Lösungen wohl zu umständlich und kostspielig für eine präparative Darstellung von Hyponitriten. Wir haben nun aber gefunden, daß das — gerade in der Mitte zwischen dem Na-Ammonium und den zu Beginn erwähnten quartären Pyridinium-Radikalen stehende — Pyridin-Natrium<sup>6)</sup> mit NO genau so wie das Na-Ammonium reagiert:



Damit hat sich das durch seine Einfachheit bestechende Prinzip der Hyponitrit-Bildung aus NO + komplexem Metall auch zu einer praktisch verwendbaren Methode ausbauen lassen:

In einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen sowie Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehenen Kolben werden 3 g fein zerschnittenes Natrium mit 90 g über Ätzkali destilliertem Pyridin und 30 g über Na getrocknetem thiophen-freien Benzol bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht, vorteilhaft in H-Atmosphäre, unter dem Druck des Kippischen Apparats. Am folgenden Tage ist das Metall zu einem lockeren Brei<sup>7)</sup> der grünschwarzen Pyridinverbindung zerfallen. Läßt man nun Stickoxyd zutreten<sup>8)</sup>, zuerst, um die Hauptmenge des Wasserstoffs aus dem Kolben zu verdrängen, kurze Zeit bei geöffnetem, dann unter Umschütteln bei geschlossenem Ableitungsrohr, so wird das Gas so lebhaft aufgenommen, daß man kühlen muß. Die Absorption spielt sich hauptsächlich innerhalb der ersten 10 Min. ab, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. hat sie fast ganz aufgehört, obwohl erst etwa  $1\frac{1}{4}$  l Gas, d. i. noch nicht die Hälfte der theoretischen Menge (3 l

<sup>5)</sup> Joannis hat diese störende Gasentwicklung ( $\text{N}_2\text{O}$ ?), deren Ursache noch näher untersucht werden soll, nur beim K-Ammonium beobachtet, bei Na-Ammonium hingegen fast die theoretische Ausbeute an Hyponitrit, als Ag-Salz, gefunden.

<sup>6)</sup> Wir fassen diesen zunächst von Anderson, A. 154, 271 [1870], und dann von Weidel und Russo, M. 3, 850 [1883], erwähnten, später von Emmert, B. 47, 2599 [1914], genauer untersuchten Körper auch als komplexes Metall  $\text{Na}(\text{Py})_2$  auf, ganz entsprechend dem  $\text{Na}(\text{NH}_3)_x$ .

<sup>7)</sup> Unterläßt man den Zusatz des Benzols, so bildet das  $\text{Na}(\text{Py})_2$  kompakte Brocken, die sehr schwer mit NO reagieren.

<sup>8)</sup> Als Einleitungsrohr dient zweckmäßig ein mit einem Dreiwegehahn versehenes T-Rohr, dessen horizontale Schenkel mit dem H- bzw. dem NO-Apparat verbunden sind.

auf 3 g Na) aufgenommen sind<sup>9)</sup>. Jetzt wird das unverbrauchte NO aus dem Kolben durch H verdrängt, die schleimige, dunkelbraune Reaktionsmasse auf einer nicht zu kleinen Nutsche scharf abgesaugt<sup>10)</sup> und sorgfältig mit Äther ausgewaschen, wobei sie hellbraun wird und evtl. noch zum Vorschein kommende Na-Reste mechanisch entfernt werden können.

Löst man danach in wenig Wasser und versetzt die braune Lösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so fällt das Natriumhyponitrit anfangs meist ölig, bald aber in glänzenden, fast rein weißen Schuppen aus: mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, etwa 4.5 g. Nochmals auf dieselbe Weise umgelöst, ist das Salz rein und bildet schneeweiße Blättchen.

a) Lufttrocknes Salz: 0.1111, 0.4258 g Stbst.: 0.0610, 0.2216 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2492 g Stbst., mit  $\text{AgNO}_3$  in neutraler Lösung gefällt<sup>11)</sup>, geben 0.1972 g Ag. — 0.4108, 0.4420 g Stbst. verloren im evak. Natronkalk-Exsiccator im Verlauf von 4–5 Tagen 0.2480, 0.2667 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .	Ber. Na 16.1,	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 21.0,	H <sub>2</sub> O 63.0.
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ .	17.2,	22.4,	» 60.5.
	Gef. » 17.8, 16.9,	» 22.0,	» 60.4, 60.3.

b) Entwässertes Salz: 0.0878 g Stbst.: 0.1141 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.0860 g Stbst.: 0.1680 g Ag.

$\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. Na 56.6, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 43.4. Gef. Na 54.3, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 42.1.

Das kristallisierte Natriumhyponitrit aus Pyridin-Natrium enthält also, lufttrocken, 9 Mol. Wasser, während nach den Literaturangaben<sup>12)</sup> das ebenfalls aus Wasser durch Alkohol gefällte Na-Salz kleine Kristallkörner mit 5  $\text{H}_2\text{O}$  bildet. Diesen hohen Wassergehalt zeigte aber auch ein Salz, das wir über hydroxylamin-monosulfonsaures Kalium<sup>13)</sup> aus  $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit NaJ gewonnen hatten — 0.1511 g Stbst.: 0.1179 g Ag = 21.7% N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> —, desgl. das aus Na-Ammonium (s. o.) erhaltene kristallisierte Hyponitrit.

0.2956 g Stbst. verloren 0.1806 g = 61.1%  $\text{H}_2\text{O}$ .

• Unser Natriumsalz gibt alle charakteristischen Hyponitrit-Reaktionen, die Silberfällung ist rein gelb und nicht explosiv<sup>14)</sup>. Es schmilzt schon bei gelindem Erwärmen in seinem Kristallwasser, schäumt oberhalb 100° durch Wasserverlust stark auf, erstarrt dann wieder und zersetzt sich schließlich bei wesentlich höherer Temperatur unter Gasentwicklung (N<sub>2</sub>O) und Hinterlassung eines farblosen, ungeschmolzenen stark alkalischen Rückstandes (hauptsächlich Na<sub>2</sub>O). Beim Erhitzen etwas größerer Mengen, in der

<sup>9)</sup> Daran mag hauptsächlich noch ein kleiner Wassergehalt des — nur mit Ätzkali, nicht mit Bariumoxyd, vergl. Freudenberg und Peters, B. 52, 1466 [1919], getrockneten — Pyridins schuld sein, außerdem das Vorhandensein geringer Reste unverbrauchten Natriums.

<sup>10)</sup> Das, vom Waschéther getrennt, aufgefangene Gemisch von Pyridin und Benzol kann nach der Destillation zu einer neuen Darstellung dienen.

<sup>11)</sup> Das sehr feinpulvrige  $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde auf Papier abfiltriert, im Dampfschrank getrocknet, dann durch langsames Erhitzen zusammen mit dem Filter verascht und schließlich als Ag gewogen. Fällungen in schwach essigsaurer Lösung gaben immer etwas zu niedrige Hyponitrit-Werte (z. B. 21.4 und 20.8% N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), die besser auf die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  stimmten.

<sup>12)</sup> z. B. E. Divers und Haga, C. 1899, I 98, und die Handbücher.

<sup>13)</sup> nach der zuerst von Divers und Haga, Soc. 55, 750 [1889], angegebenen Methode in der Ausführungsform von Kirschner, Z. a. Ch. 16, 424 [1898].

<sup>14)</sup> in Übereinstimmung mit den Angaben der meisten Autoren, z. B. Hantzsch und Kaufmann, A. 292, 322 [1896]; vergl. dagegen Divers, C. 1899, I 100, und van der Plaats, B. 10, 1508 [1877].

Kuppe eines Reagenstrohrs, beobachteten wir fast immer, daß die endgültige Zersetzung des wiedererstarten Salzes von einem kurzen Aufglühen begleitet ist und daß unmittelbar vorher Braunfärbung eintritt. Proben des rohen Salzes, die überhaupt nicht mit Wasser in Berührung gekommen, sondern nach dem Absaugen des Pyridins nur mit Äther und Alkohol gewaschen waren, explodierten beim Erhitzen im Reagensglas<sup>15)</sup>; dabei handelt es sich wohl nicht um den Zerfall irgend eines Nebenprodukts, sondern einfach um die explosionsartige Verbrennung von Resten der organischen Lösungsmittel durch das in der Hitze gebildete  $N_2O$ ; vergl. die hohe Explosivität des Äthylhyponitrits<sup>16)</sup>.

Die aus 3 g Na mit  $1\frac{1}{4}$  l NO erhaltene Ausbeute an Natriumhyponitrit-9-Hydrat (4.5 g) beträgt 60 % d. Th., ber. auf das NO, und 26 % d. Th., ber. auf das Na<sup>17)</sup>; bei Anwendung kleinerer Mengen ist sie noch günstiger, 1.8 g Salz aus 1 g Na. Unsere Methode steht also in dieser Beziehung der besten bisher bekannten Darstellungsweise für Hyponitrite, Hydrolyse der Hydroxylamin-monosulfonsäure nach Divers (l. c.) mit 60—80 % Ausbeute an  $Ag_2O_2N_2$ , kaum nach. An Bequemlichkeit der Ausführung scheint sie ihr überlegen zu sein, zum mindesten, wenn es sich um die Darstellung des löslichen Natriumsalzes handelt.

Die Übertragung der Reaktion auf das Kaliumsalz ist nicht ohne weiteres angängig, da Pyridin sich an Kalium nur äußerst träge<sup>18)</sup> anlagert.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen weiter fortgesetzt.

## 202. Richard Anschütz und Franz Teutenberg: Über aromatische Selenosäuren, II.: *m*-Xylol-selenosäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März 1924.)

Vor einiger Zeit beschrieben R. Anschütz, Josef Kallen und Karl Rfepenkröger<sup>1)</sup> eine Methode zur Darstellung aromatischer Selenosäuren, nach der sie die *p*-Xylol-selenosäure und eine *o*-Xylol-selenosäure dargestellt, durch eine Reihe von Salzen gekennzeichnet und mit den entsprechenden Xylol-sulfosäuren und deren Salzen verglichen hatten. Wir haben nach demselben Verfahren, durch Einwirkung von Selensäure und Essigsäure-anhydrid auf *m*-Xylol eine ebenfalls gut kristallisierende *m*-Xylol-selenosäure gewonnen, in der wir ein Analogon zu der durch unmittelbare Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*-Xylol von Oscar Jacobsen<sup>2)</sup> bereiteten *m*-Xylol-4-sulfosäure sahen.

Einen zwingenden Beweis für die Stellung des Selenoxyls in der *m*-Xylol-selenosäure vermochten wir bis jetzt nicht zu erbringen. Wir versuchten u. a., das Selenoxyl mittels Thionylchlorids durch Chlor zu ersetzen, und halten diesen Weg für gangbar. Allein diese Reaktion bedarf noch der Ausarbeitung, da wir bis jetzt selbst bei Verwendung größerer Mengen *m*-Xylol-selenosäure zwar das Selen in Form von Selentetrachlorid und Selenoxy-

<sup>15)</sup> Wieland hat an seinem aus Styrol-pseudonitrosit, vergl. Fußnote 3, erhaltenen rohen Na-Hyponitrit dasselbe beobachtet und die gleiche Erklärung erwogen.

<sup>16)</sup> Zorn, B. 11, 1630 [1878]. <sup>17)</sup> vergl. dazu Fußnote 9.

<sup>18)</sup> vergl. Emmert, B. 49, 1061 [1916].

1) B. 52, 1860 [1919]. 2) B. 11, 13 [1878].