

0.1894 g Sbst.: 0.5621 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.0681 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 80.94, 81.33, H 4.04, 4.14.

Darstellung des

o-Phenylen-diphenyl-diglykolsäure-monolactons (VII).

6 g Dibenzoyl-benzofuran wurden mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge 10 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung lichtere Farbe annahm, und hierauf mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich zuweilen eine geringe Menge einer gelben Substanz ab, die, wie erwähnt, als 2.3-Diphenyl- α -naphthochinon identifiziert wurde. Das wäßrige klare Filtrat schied nach dem Ansäuern mit Salzsäure lichte Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Sie bilden gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 206—207° (unter Zersetzung). Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser schwer löslich. Durch konz. Schwefelsäure wird die Säure grün gefärbt.

0.1901 g Sbst.: 0.4993 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₆ + 1/2 H₂O. Ber. C 71.52, H 4.64. Gef. C 71.63, 71.75, H 4.75, 4.72.

Die Substanz krystallisiert also mit 1/2 Mol. Krystallwasser.

Darstellung des Monomethylesters.

3.1 g Säure wurden mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethan-Lösung über Nacht stehen gelassen. Der krystallinische Abdampfückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es sind hellgelbe Krystalle vom Schmp. 204—206°. Der Misch-Schmelzpunkt mit der Säure ergab eine Depression von 30°.

0.1733 g Sbst.: 0.1158 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₃H₁₈O₆. Ber. OCH₃ 8.29. Gef. OCH₃ 8.83.

196. Alfred Schaarschmidt und Hermann Hofmeier: Über innere Oxydationsreaktionen bei Additionsverbindungen von Stickstoff-tetroxyd an Olefinen.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1925.)

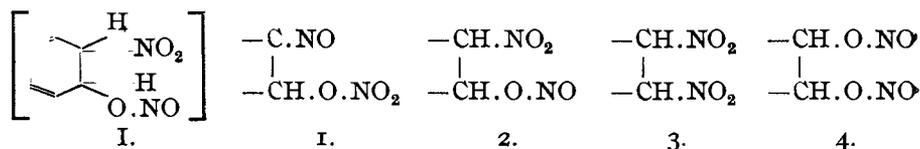
In einer vor kurzem erschienenen Arbeit über „Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd“¹⁾ habe ich auf Grund der verschiedenartigen Addition des Stickstofftetroxyds an Olefine die Auffassung vertreten, daß das Stickstofftetroxyd in verschiedenen Formen existiert, die in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß nur bei der Addition an Olefine der aliphatischen Reihe diese verschiedenartigen Formen zur Auswirkung kommen, während bei der Addition an aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch Aluminiumchlorid aktiviert worden sind, eine viel einheitlichere Anlagerung stattfindet. Es erscheint demzufolge die Vermutung berechtigt, daß bei der Addition an die Olefine infolge des stark ungesättigten Charakters derselben der jeweilige Gleichgewichtszustand, in dem sich das Stickstofftetroxyd befindet, durch Addition an das Olefin festgelegt wird, während bei den viel langsamer verlaufenden Reaktionen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid jeweils eine mehr auswählende Addition stattfindet.

¹⁾ Z. Ang. 37, 933 [1924].

Führt man die Addition unter starker Kühlung durch, so tritt neben der rein nitrierenden eine oxydierende Wirkung des Stickstofftetroxyds in den Vordergrund²⁾. Auch bei der Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf Olefine wird die oxydierende Wirkung des Stickstofftetroxyds durch Kühlung begünstigt, wie weiter unten näher gezeigt werden wird. Läßt man dagegen Stickstofftetroxyd auf Benzol oder Toluol ohne Aluminiumchlorid einwirken, so findet sehr langsame Umsetzung statt, wobei jedoch neben Nitroprodukten viel Nitrite bzw. Nitrate von Phenolen gebildet werden³⁾. Dieser letztere Befund zumal spricht für das Vorhandensein isomerer Formen des Stickstofftetroxyds, die sich durch verschiedenartige chemische Wirkung unterscheiden und deren Bildung von Temperatureinflüssen abhängig ist.

Alle diese Fragen scheinen für die Beurteilung der Vorgänge während der Absorption des Stickstofftetroxyds bzw. Stickstoffdioxyds bei der technischen Herstellung der Salpetersäure aus Luft oder Ammoniak von Bedeutung. Ferner eröffnen sich hier Möglichkeiten zur Aufklärung von Selbstzersetzungs-Erscheinungen bei Nitraten bzw. Nitriten, die in der Kunstseiden- und Sprengstoff-Industrie eine Rolle spielen. Auch für die Deutung der Vorgänge vor der Explosionskatastrophe in Bodio (Tessin), wo bekanntlich im Tiefkühlsystem ein Gemisch von Stickstofftetroxyd und Schwerbenzin entstanden war, haben wir bei den vorliegenden Arbeiten wichtige Hinweise erhalten^{3a)}.

Vor einiger Zeit habe ich bereits mit Veidt und Schlosser⁴⁾ gezeigt, daß die Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an Olefinen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, Selbstzersetzungen eingehen. Nun ist die Tendenz zur Abspaltung in *ortho*-Stellung und Rückbildung eines substituierten Olefins zweifellos auch bei den Stickstofftetroxyd-Additionsprodukten vorhanden. Ich verweise nur auf die analoge, leichte Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Additionsprodukten von Chlor an Olefinen. Für den vorliegenden Fall interessiert auch die äußerst stark ausgeprägte Neigung zur Rückbildung der Doppelbindungen unter Abspaltung von salpetriger Säure, die ich bei dem Additionsprodukt aus Benzol, Stickstofftetroxyd und Aluminiumchlorid feststellen konnte. Das nach Wegnahme des Aluminiumchlorids entstehende Dihydro-benzol-Derivat I ist



auch bei starker Kühlung nicht zu fassen, sondern zerfällt sofort in Nitrobenzol und salpetrige Säure⁵⁾.

²⁾ vergl. Erich Smolla, Dissertat., Charlottenburg, Techn. Hochschule 1923.

³⁾ Alfred Schaarschmidt und Erich Smolla, B. 57, 32 [1924].

^{3a)} Z. Ang. 86, 533 und 565.

⁴⁾ Alfred Schaarschmidt, Maximilian Veidt und Franz Schlosser, B. 55, 1103 [1922]: Zinkhaltige Reaktionsprodukte aus Additionsverbindungen von Stickoxyden an Olefinen.

⁵⁾ Alfred Schaarschmidt, Über ein neues Nitrierverfahren mit Hilfe von Stickoxyden aus Luft oder Ammoniak (I), B. 57, 2065 [1924] und (II), B. 58, 499 [1925].

Betrachtet man die verschiedenen Möglichkeiten der Addition von Stickstofftetroxyd an Olefine, so ergeben sich obige Formen 1-4.

Man kann annehmen, daß Form 1 (Nitroso-nitrat) zur Abspaltung von Salpetersäure neigen wird, und daß diese letztere das entstandene Nitroso-olefin oxydieren wird. Form 2 (Nitro-nitrit) könnte salpetrige Säure abspalten, und diese letztere würde dann den bekannten Selbstzersetzungserscheinungen nach der Formulierung: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ unterliegen, wobei schon die salpetrige Säure, sicher aber die entstandene Salpetersäure auf das Nitro-olefin einwirken würden. Formel 3 (Dinitroprodukt) stellt vielleicht das einzige beständige Additionsprodukt dar, was auf die zweimalige Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zurückgeführt werden könnte. Dagegen wird Form 4 (Dinitrit) sehr leicht salpetrige Säure abspalten unter gleichzeitiger Bildung eines wohl sehr zersetzlichen Olefin-nitrites.

Bei den erwähnten Selbstzersetzungen entstehen große Mengen gasförmiger Produkte. Diese letzteren könnten aus Stickoxyden bestehen und von labil gebundenen Stickoxyden herrühren oder Reduktionsprodukte des Stickstofftetroxyds vorstellen, falls es sich um intramolekulare Oxydationserscheinungen handelte. Wir haben daher die Reaktionsverhältnisse von Nitrosaten in bezug auf die Art der Zersetzungsprodukte näher untersucht. Außerdem wurden noch die Einflüsse der Additions-Temperatur und der Feuchtigkeit besonders berücksichtigt. Wir stellten Versuche mit Cyclohexen, Amylen (Kahlbaum) und α -Hexadecylen (Ceten) an.

Da die Addition von Stickstofftetroxyd an die Olefine unter großer Wärme-Entwicklung verläuft, verwendeten wir als Verdünnungsmittel Benzin, welches von ungesättigten Verbindungen völlig befreit und einige Zeit mit Stickstofftetroxyd behandelt worden war, so daß es in der für die Versuche in Frage kommenden Zeit von etwa 3-4 Std. nicht wesentlich verändert werden konnte. Die Reaktionsprodukte waren in diesem Benzin gewöhnlich unlöslich und konnten daher leicht abgetrennt werden. Demgegenüber mußte mit dem Nachteil gerechnet werden, daß stets mehr oder weniger große Mengen von Benzin-Dämpfen mit den Gasen in das Eudiometer gelangten, wo sie bei der Gasanalyse stark störend wirkten. Um diese Störung nach Möglichkeit zu beseitigen, wurde bei den letzten Versuchen mit einem Benzin vom Sdp. 120-130° gearbeitet.

Hierbei sei auch auf Versuch 8 hingewiesen, bei dem Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewandt wurde. Nach Zugabe der ersten Tropfen der Stickstofftetroxyd-Lösung bei -16° setzte trotz guter Kühlung eine lebhafte Reaktion unter Temperatursteigerung bis zu +30° und stürmischer Gasentwicklung ein, die zur Zertrümmerung der Gefäße führte. Anscheinend liegt hier eine katalytische Beschleunigung durch den Tetrachlorkohlenstoff vor.

Beim Arbeiten mit Cyclohexen wurde die anfangs nur sehr schwache Gasentwicklung unter Selbsterwärmung, gewöhnlich bis auf etwa 30°, stärker. Beim Erwärmen auf ca. 60-70° trat unter Selbsterwärmung eine zweite, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verlaufende Zersetzungsreaktion ein, wobei lebhaft Gas entwickelt wurde. Weiterhin beobachteten wir eine dritte, lebhafte Selbstzersetzungsreaktion, wenn das erhaltene gelbe Öl auf ca. 140-150° erwärmt wurde.

Nr.	Kohlenwasserstoff	Menge des angewandten Kohlenwasserstoffes g	Gelöst in Benzin	Menge des angewandten N_2O_4 g	Gelöst in	Mittlere Additions-temperatur
1	Cyclohexen	5	15 g	6	15 g Benzin	+ 15—20°
2	„	5	15 g	6	15 g „	0°
3	„	10.3	32 g	12.7	32 g „	— 5°
4	„	5	15 g	6	25 g „	— 40°
5	„	10	10 g	12	10 g „	— 50°
6	„	5	15 g	6 + 1 Tropfen H_2O	15 g „	— 5°
7	„	5	15 g	6 + 1 ccm H_2O	15 g „	— 5°
8	„	5	15 g CCl_4	6	15 g CCl_4	— 5°
9	Amylen	5	15 ccm	6	15 ccm	0°
10	„	5.1	15 „	6.5	15 „	— 5°
11	„	5	15 „	6	15 „	— 12°
12	Ceten	5	15 „	2	15 „	— 5°

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, sind die bei der Addition und darauffolgenden Selbsterwärmung entwickelten ersten Gasmengen schwankend. Das Gas bestand in der Hauptsache aus Stickstoff, Stickoxydul war nicht nachweisbar. Das bei der zweiten Gasentwicklung entstandene Gas enthält neben viel Stickstoff wesentliche Mengen von Stickoxyd.

Auch mit Amylen und Ceten werden beträchtliche Gasmengen gebildet. Die Selbstzersetzungswärme des Amylen-Anlagerungsproduktes ist

Additions- dauer Min.	Selbst- erwärmung nach der Addition bis auf	Menge der Reaktions- produkte	Gewichts- zunahme in % des angewandten Kohlen- wasserstoffes	Menge des gelben Öles und der gelben Krystalle	Bei der Addition und Selbst- zersetzung entwickelte Gase	Bei der Zersetzung des grünen Öles entwickelte Gase
134	+ 20°	7.7 g Öl 1.55 g Krystalle	85 %	zusammen 6.8 g	212 ccm 98 % N ₂	110 ccm 52.6 % NO 44.8 „ N ₂
69	+ 30°	9.3 g Öl Krystalle minimal	86 %	6.7 g Öl 0.7 g Krystalle	280 ccm 95.4 % N ₂	215 ccm 34.8 % NO 51.6 „ N ₂
50	+ 27°	19.1 g Öl Krystalle minimal	90.3 %	zusammen 16.2 g	610 ccm 91 % N ₂	650 ccm 20.3 % NO
12 ca. die Hälfte	+ 50°					
13	bei -30° explosions- artige Zersetzung					
67	+ 42°	8.2 g Öl 0.1 g Krystalle	66 %			110 ccm 38 % NO
131	+ 27.5°					
Nach Zugabe von etwa $\frac{1}{2}$ —1 ccm der N ₂ O ₄ -Lösung begann eine stürmische Gas- entwicklung, die ein Platzen des Kolbens hervorrief. Trotz sehr guter Kühlung stieg die Temperatur auf + 30°.						
126	+ 46°					
25	+ 63°	8.5 g grünes Öl	69 %		320 ccm 10.6 % NO 69.4 „ N ₂	92 ccm 31.4 % NO 50.1 „ N ₂
75	+ 68°					
21	+ 30°				34 ccm beide Gase enthalten:	15 ccm zusammen 10.6 % NO 87.0 „ N ₂

jedoch noch größer als die des Cyclohexens. Es tritt hierbei ebenfalls zwei-
malige lebhafte Gasentwicklung ein. Einmal bei der Selbst-
erwärmung, die hier zu Temperaturen von 63° bzw. 68° führt, sekundär
beim Erwärmen auf etwa 80°. Die Zusammensetzung der Gase ist aus obiger
Tabelle ersichtlich. Das Primärgas enthält hier schon beträchtliche Mengen
von Stickoxyd, das Sekundärgas davon bis zu etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens. Wie
voraussehen, verlaufen die Reaktionen mit Ceten milder. Es ist nur geringe
Selbsterwärmung, und zwar auf ca. 30°, und unwesentliche Gasentwicklung

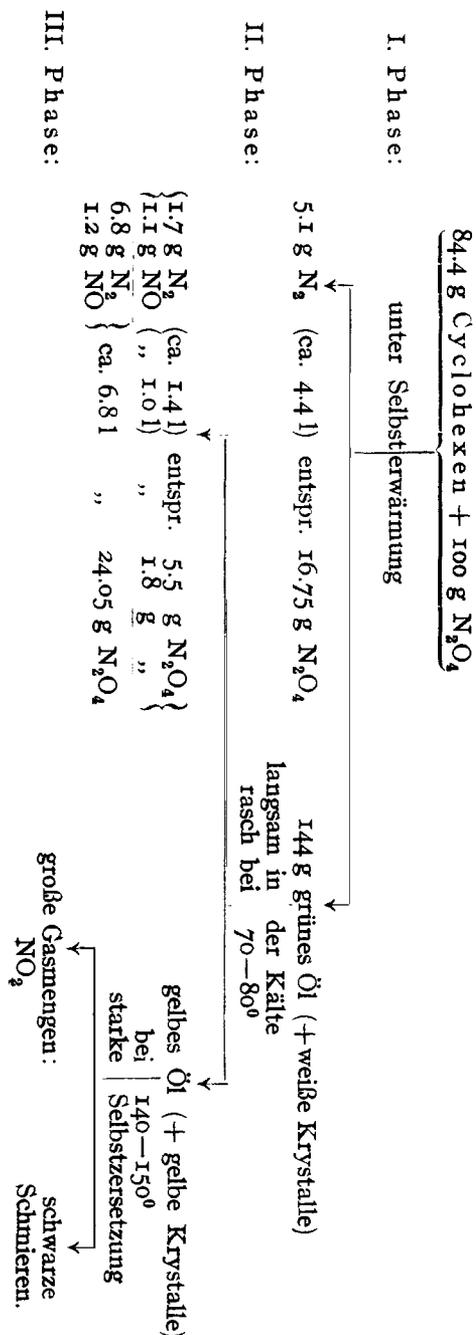
zu beobachten. Bei 90° findet auch hier eine zweite Gasentwicklung statt. Die Mischung beider Gase bestand aus 87% Stickstoff und etwa 10% Stickoxyd.

Die obigen Versuche zeigen also, daß schon bei der Addition Oxydationsreaktionen eintreten, bei denen beträchtliche Mengen von Stickstoff gebildet werden. Fernerhin beweisen sie, daß die Additionsprodukte innere Oxydationsreaktionen eingehen, bei denen ebenfalls die Stickoxyd-Reste zum großen Teil bis zum Stickstoff reduziert werden.

Man darf auf Grund dieser Befunde die Vermutung aussprechen, daß die Reaktionsphasen auf zwei, vielleicht drei von den oben angegebenen inneren Formen zurückzuführen sind. Demnach hätte man ein Mittel an der Hand, sich indirekt über die Mengenverhältnisse der einzelnen Formen ein ungefähres Bild zu machen. Es lassen sich also jeweils drei Zersetzungsphasen feststellen. Nebenstehend sind die Mengenverhältnisse bei der Umsetzung mit Cyclohexen zusammengestellt.

Neben diesen Reaktionen verlaufen Umsetzungen der Stickoxyde mit dem Oxydationswasser, wobei salpetrige Säure entsteht, die ihrerseits in $\text{HNO}_3 + \text{NO}$ zerfällt, wobei ebenfalls Oxydationsprozesse eingeleitet werden können.

Von wesentlichem Einfluß auf die Zersetzlichkeit der gebildeten Additionsprodukte ist die Temperatur, bei der man addiert. Durch Kühlung unter 0° muß man dafür sorgen, daß die gebildete Additionswärme abgeführt wird, weil man ohne diese Vorsichtsmaßregel leicht auf Temperaturen kommt,



bei denen die Zersetzung der gebildeten Produkte sehr heftig wird. Ich weise in diesem Zusammenhang auf die Beobachtung hin, die Jegorow⁹⁾ bei

⁹⁾ J. pr. [2] 86, 537 [1912].

der Addition von Stickstofftetroxyd an Olefin-carbonsäuren, wie Undecylen-säure und Erucasäure, gemacht hat, und derzufolge bei mangelnder Kühlung Selbstentzündung des Kolbeninhaltes eintreten kann. Noch mehr verändern sich die Reaktionsverhältnisse, wenn man die Addition bei starker Kühlung, d. h. bei etwa -30 bis -40° , durchführt. Es scheinen dann in der Hauptsache komplizierte Oxydationsreaktionen einzutreten. Es entstehen hierbei Öle, die außerordentlich zersetzlich sind. Die näheren Angaben über die hier beobachteten Reaktionsverhältnisse sind aus der obigen Tabelle, Versuche 1–5, ersichtlich. Besonders bemerkenswert ist der bei -50° ausgeführte Additionsversuch (siehe Tabelle, Versuch 5). Als nach beendeter Addition die Temperatur in der Kältemischung auf -30° gestiegen war, trat explosionsartige Zersetzung ein, die zur Zertrümmerung der Gefäße führte. Es scheint demnach hier eine größere Menge eines sehr labilen Körpers gebildet worden sein.

Auch geringe Mengen von Feuchtigkeit bzw. von HNO_3 und N_2O_3 in dem verwandten Stickstofftetroxyd haben einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsverhältnisse bei der Einwirkung auf die Olefine. Wie aus Versuch 6 und 7 (siehe Tabelle) ersichtlich ist, gibt das nach Zugabe von Spuren von Wasser erhaltene Additionsprodukt eine höhere Reaktions-temperatur als das mit trockenem Stickstofftetroxyd erhaltene.

Beschreibung der Versuche.

Die in den folgenden Versuchen verwandten Mengen sind aus der obigen Tabelle ersichtlich.

I. Stickstofftetroxyd und Cyclohexen (s. Tabelle, Versuche 1–8).

Bei der Addition tritt sehr starke Wärme-Entwicklung ein. Es wurde unter Kühlung bei den angegebenen Temperaturen gearbeitet. Zu Beginn der Addition färbt sich das Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung grün. Später fällt ein dunkelblau-grünes Öl aus, aus dem ein weißer Körper auskrystallisiert. Nach der Addition wurde das Gemisch aus der Kältemischung herausgenommen und sich selbst überlassen, wobei unter allmählich steigender Gasentwicklung Selbsterwärmung eintrat. Dann wurde das Öl-Krystallgemisch im Scheidetrichter vom Benzin abgetrennt und durch Abnutzen von den Krystallen befreit. Das Öl wurde dann in einem mit Eudiometer verbundenen Kölbchen erwärmt, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war. Nachdem $60-70^{\circ}$ erreicht war, stieg die Temperatur ohne äußere Erwärmung weiter, während sich das Öl unter lebhafter Gasentwicklung gelb färbte, eine Reaktion, die sich auch bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von mehreren Tagen vollzog. Aus diesem gelben Öl schieden sich dann bei längerem Stehen beträchtliche Mengen gelber Krystalle ab.

Wie die Tabelle zeigt, sind die bei der Addition und der darauffolgenden Selbsterwärmung entwickelten Gasmengen schwankend. Das Gasgemisch bestand stets in der Hauptsache aus Stickstoff neben Benzin-Dämpfen und Spuren anderer Gase⁷⁾.

Die aus dem grünen Öl abgeschiedenen weißen Krystalle waren in Wasser, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Beim Erhitzen bräunten sie

⁷⁾ Hrn. Hans Nast, der uns bei den obigen Versuchen eifrig unterstützt hat sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

sich bei 125° und schmolzen dann bei 150—151° unter Zersetzung. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die Ausbeute an diesen Krystallen mit der Additionstemperatur zunimmt, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Das aus dem grünen Öl entstandene gelbe Öl färbte sich bei stärkerem Erhitzen dunkelbraun, um dann bei ca. 130—150° spontan unter lebhaftem Aufsieden zu zerfallen. Als Rückstand hinterblieben intensiv riechende, schwarzbraune Schmierien.

2. Stickstofftetroxyd und Amylen (s. Tabelle, Versuche 9—11).

Das verwendete Amylen stammte von der Firma C. F. A. Kahlbaum. Die Addition verlief in der Hauptsache wie bei den Cyclohexen-Versuchen. Auch hier schieden sich ein blaugrünes Öl und weiße Krystalle ab. Nach der Entfernung der Kältemischung stieg jedoch die Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung beträchtlich höher als beim Cyclohexen, wobei die weißen Krystalle wieder in Lösung gingen. Das entwickelte Gas unterscheidet sich durch seinen nicht unbedeutenden NO-Gehalt von dem entsprechenden Gase beim Cyclohexen. Eine Analyse ergab nach Entfernung beigemengter Benzin-Dämpfe 13.3% NO, 86.7% N₂.

Nach der Selbstzersetzung blieb ein grünes Öl zurück, das sich beim Erwärmen auf 80—90° unter Gasentwicklung gelb färbte. Dieses Öl unterscheidet sich von dem entsprechenden aus Cyclohexen erhaltenen durch seine etwas größere Beständigkeit, so daß es im Gegensatz zu diesem im Vakuum destillierbar ist. Eine Analyse des bei der Zersetzung entwickelten Gases ergab die Werte: 38.5% NO, 61.5% N₂.

3. Stickstofftetroxyd und Hexadecylen (Ceten) (s. Tabelle, Versuch 12).

Die Addition wurde unter den in der Tabelle angegebenen äußeren Bedingungen durchgeführt. Hierbei war auffällig, daß weder eine Gasentwicklung noch eine Temperaturerhöhung eintrat. Infolgedessen konnte die Addition sehr schnell vorgenommen werden. Es zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt mit smaragdgrüner Farbe im Benzin gelöst war. Unter schwacher Selbsterwärmung trat dann eine verhältnismäßig geringe Gasentwicklung ein. Nach kurzem Stehen schieden sich weiße, äußerst voluminöse Krystalle aus, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 89° zeigten.

Die von den Krystallen abgetrennte grüne Lösung wurde im Wasserbad auf ca. 90° erwärmt, wobei sich neben NO₂ noch geringe Mengen farbloser Gase entwickelten, die gemeinsam mit den ersten Gasen aufgefangen wurden. Die Farbe der Lösung ging dabei von Grün in Hellgelb über. Nach beendeter Zersetzung wurde diese gelbe Lösung im Vakuum erhitzt. Es verdampfte bei 48—53° und 100 mm Druck das Benzin, während eine gelbe ölige Flüssigkeit zurückblieb, die beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie bei den anderen Versuchen zeigte. Die Gasanalyse ergab die Werte: 10.9% NO, 89.1% N₂.
