

8 mm Druck bei 193–213° destilliert. Das Hydrierungsprodukt war merklich löslich in starker Schwefelsäure, trotzdem führten wir eine wiederholte Hydrierung nicht aus, um das Material nicht allzu stark zu vercracken. Bei der Destillation unter 10 mm Druck lieferte es folgende Fraktionen: 1) 195–202°, 2) 202–205°, 3) 205–209° und 4) 209–219°. Die Hauptfraktion vom Sdp.₁₀ 202–205° wurde nach der Reinigung mit Schwefelsäure erneut destilliert und ging nunmehr unter 8 mm Druck zwischen 194° und 198° über; $d_{20}^{20} = 0.9552$; $n_D^{20} = 1.5202$.

0.1325 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.1374 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.4908 g CO₂, 0.1550 g H₂O.

C₁₉H₂₈. Ber. C 88.84, H 11.16. Gef. C 88.15, 88.19, H 11.60, 11.43.

Für C₁₉H₃₀. Ber. C 88.29, H 11.71.

Die Analyse der Fraktion 205–209° hatte ein ähnliches Ergebnis: C 88.01, H 11.98.

Die Hydrierung ergab also als Hauptprodukt das 3-[*p*-Methyl-cyclohexyl]-1-cyclohexyl-benzol, CH₃.C₆H₁₀.C₆H₄.C₆H₁₁, ferner als Nebenprodukt das vollständig hydrierte Derivat C₁₉H₃₄ und in geringer Menge Crackprodukte.

Zum Vergleich seien hier noch die Konstanten des von Godchot und Dolgow erhaltenen isomeren Kohlenwasserstoffs — des Di-cyclohexyl-phenyl-methans (C 88.27, H 11.35) angeführt: $d_{20}^{20} = 0.9737$; $n_D^{20} = 1.5258$; Sdp.₁₇ 196–197°.

85. Paul Harteck: Die Darstellung von HNO bzw. [HNO]_n.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. Januar 1933.)

Vor kurzem konnten K. H. Geib und ich in dieser Zeitschrift berichten¹⁾, daß man hochprozentiges H₂O₂ durch Anlagerung von H-Atomen an Sauerstoff bei tiefen Temperaturen erhält, und daß dieses H₂O₂ nicht die stabile, bekannte Form ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit ist es uns gelungen, nicht nur H-Atome, sondern auch O-Atome an eine Reihe von anorganischen und organischen Verbindungen anzulagern. Über diese Zwischenstufen von chemischen Verbindungen, welche nur bei tiefen Temperaturen fixiert werden können, soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit mit K. H. Geib berichtet werden. Der Inhalt vorliegender Arbeit ist nur die spezielle Reaktion der Anlagerung von H-Atomen an NO.

Die Verbindung HNO ist noch nicht bekannt. Die chemische Literatur beschreibt [HNO]₂ in den beiden isomeren Formen der untersalpetrigen Säure und des Nitramides. Immerhin sprachen schon die Kinetik der katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu NO für das intermediäre Auftreten von HNO, insbesondere nachdem es v. Nagel²⁾ gelungen war, durch Verwenden eines geeigneten Katalysators die Oxydation so zu leiten, daß bis zu 90 % N₂O erhalten wurden. Man muß wohl zwangsläufig annehmen, daß das N₂O aus HNO nach der Gleichung $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ entstand. Ferner nimmt in einer soeben erschienenen Arbeit E. Abel³⁾ auch im Bleikammer-Prozeß das HNO als Zwischenprodukt an.

¹⁾ K. H. Geib u. P. Harteck, B. **65**, 1552 [1932].

²⁾ E. v. Nagel, Ztschr. Elektrochem. **36**, 754 [1930]; vergl. auch M. Bodenstein, Ztschr. angew. Chem. **40**, 168 [1927]; L. Andrussow, Ztschr. angew. Chem. **40**, 166 [1927].

³⁾ E. Abel, Ztschr. Elektrochem. **38**, 34 [1933].

Vor 3 Jahren hatten U. Kopsch und ich⁴⁾ beobachtet, daß bei der Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Ammoniak bei Zimmer-Temperatur aus dem abströmenden Gas in einem mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß an einer Stelle, wo die Sauerstoffatome schon abgeklungen waren, eine Verbindung auskondensiert werden konnte, welche in Abständen von 2 Min., wenn genügend Substanz in der Niveauhöhe der flüssigen Luft sich angesammelt hatte, explodierte. Diese geringen Mengen konnten jedoch neben dem Überschuß von anderen Reaktionsprodukten nicht analysiert werden. Es wurde die Vermutung geäußert, daß es sich um HNO handelte, welches nach der Gleichung $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2$ entstanden sein sollte. Diese Reaktion wurde in Analogie zu anderweitigen Reaktionen mit Sauerstoffatomen angenommen, bei denen gezeigt werden konnte, daß Sauerstoffatome in der Lage sind, ein Wasserstoffmolekül zu substituieren.

Im folgenden soll jedoch eine neue Darstellungsweise des $[\text{HNO}]_n$ besprochen werden. In Analogie zu der Bildung von H_2O_2 durch Anlagerung von H-Atomen an O_2 bei der Temperatur der flüssigen Luft versuchte ich, H-Atome an NO bei tiefen Temperaturen anzulagern. Die Versuchs-Anordnung war sehr ähnlich derjenigen, welche bei der Synthese von H_2O_2 Verwendung fand (vergl. loc. cit. Figur 1). Auch hier wurde einem Wasserstoffstrom von $\frac{1}{2}$ mm Druck, welcher zu etwa 60% in Atome zerspalten war, bei der Temperatur der flüssigen Luft NO zugefügt (pro Sek. etwa 0.5 ccm von 20° , Atmosphärendruck). Das NO besitzt bei der Temperatur der flüssigen Luft einen Dampfdruck von 0.4 mm, so daß es unter meinen Versuchs-Bedingungen mit dem Reaktionsprodukt nicht auskondensiert werden kann, da es einen geringeren Partialdruck im Reaktionsgefäß hat. Nachdem der erste Versuch etwa 10 Min. gelaufen war, wobei im ganzen an 300 ccm NO zugesetzt worden waren, erfolgte eine heftige Explosion, welche einen Teil der Apparatur zertrümmerte. Es wurde von nun an mit einem weiten Reaktionsgefäß (70 mm Durchmesser) gearbeitet, so daß sich das Reaktionsprodukt in dünner Schicht an der Wand niederschlug, und bei einem einzelnen Versuch wurden außerdem nicht mehr als 200 ccm NO zugefügt, welche etwa 250 mg Reaktionsprodukt gaben. Bei der Temperatur der flüssigen Luft bildete das Reaktionsprodukt einen hellgelben, durchscheinenden Überzug im Reaktionsgefäß, und es hatte genau dasselbe Aussehen wie das Reaktionsprodukt, welches bei der Einwirkung von O-Atomen auf NH_3 entstand. Wir schließen aus der Tatsache, daß die Reaktionsprodukte, welche bei der Einwirkung von O auf NH_3 und H auf NO entstehen, einerseits dasselbe Aussehen besitzen, andererseits schon bei der Temperatur der flüssigen Luft durch geringfügige Ursachen zur Explosion gebracht werden können, auf die Identität dieser beiden Stoffe.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft war das Produkt beständig. Nach Entfernen des Flüssigen-Luft-Bades änderte es mit steigender Temperatur allmählich sein Aussehen und ging in einen weißen Beschlag über, der sich bei Zimmer-Temperatur größtenteils sublimieren ließ. Bei -95° begann die Zersetzung, und während der Temperatur-Steigerung von -95° bis Zimmer-Temperatur wurde während der Umwandlung N_2O abgegeben⁵⁾, welches etwa 20% (Gew.-Proz.) des festen Reaktionsproduktes betrug.

⁴⁾ P. Harteck u. U. Kopsch, Ztschr. Elektrochem. **36**, 714 [1930].

⁵⁾ Die Dichte-Bestimmung ergab ein Molgewicht von 44.1.

Stickoxyd oder Wasserstoff wurden weniger als 0,3% abgegeben, wobei noch offen steht, ob nicht diese geringen Mengen okkludiert waren. Bei schnellem Auftauen ereigneten sich bisweilen kleine lokale Explosionen, welche nur auf einen geringen Teil des Reaktionsproduktes übergreifen konnten, da es ja nur in einer ganz dünnen Schicht an der kalten Gefäßwandung saß. In solchen Fällen wurden dann größere $\text{NO} + \text{H}_2$ -Mengen beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß auch bei diesen kleinen Explosionen nicht Wasser und Stickstoff entstehen, sondern 2 HNO reagieren zu $\text{H}_2 + 2 \text{NO}$. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes gestaltete sich ziemlich schwierig. Es ist nämlich sehr hygroskopisch und zersetzlich, und die Elementaranalyse mußte sofort in derselben Apparatur vorgenommen werden⁶⁾. Sie ergab für das Molverhältnis von $\text{H}:\text{N}:\text{O}$ etwa 1,5:1:1,25 bis 1,8:1:1,40. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Wasser auf zweierlei Weise dem Reaktionsprodukt zugeführt wird: 1) besaß der aktive Wasserstoff etwa 2% Feuchtigkeit und wurde im Überschuß gegenüber NO verwendet. Dadurch gelangten etwa 10% Feuchtigkeit in das Produkt, wie durch Leerversuche festgestellt wurde. 2) zersetzt sich das Produkt während des Auftauens unter Abgabe von N_2O . Diesem N_2O entspricht Wasser nach der Gleichung $2 \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Setzt man auch hierfür die entsprechenden Feuchtigkeitsmengen ein und bringt sie in Abzug, so errechnet sich das Mol-Verhältnis von $\text{H}:\text{N}:\text{O}$ im primär ausgefrorenen Produkt zu $1:1 \pm 10\%:1 \pm 10\%$.

Die Analyse ergab als hauptsächlichen Bestandteil untersalpetrige Säure ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$); ihr Anteil schwankte zwischen 50 und 70%. Es hat den Anschein, als ob bei ganz langsamem Auftauen (für das Temperatur-Intervall von -120° bis 0° wurden etwa 6 Stdn. benötigt) sich fast ausschließlich untersalpetrige Säure bildet. Das schwerlösliche gelbe Silbersalz der untersalpetrigen Säure färbte sich jedoch meistens schon nach wenigen Sekunden schwarz unter leichter Gasentwicklung (N_2O), und es mußten daher die quantitativen Analysen sehr schnell ausgeführt werden. Da das Silbersalz der untersalpetrigen Säure relativ beständig ist, so mußte neben dem der untersalpetrigen Säure auch noch ein anderes zersetzliches Ag-Salz vorhanden sein. In Frage kam da vor allem das Ag-Salz des Nitramides, welches sehr labil ist. Die Anwesenheit von Nitramid wurde durch Eintropfen einer konz. wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes in gesättigte Natronlauge sichergestellt, wobei eine kräftige Entwicklung von N_2O eintrat. Dies ist die charakteristische Reaktion auf Nitramid. Die Reaktion auf NH_3 und $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ verlief bei frischen Produkten negativ, aber in Produkten, welche sich bei Zimmer-Temperatur durch längeres Stehenlassen zersetzt hatten, konnte NH_3 nachgewiesen werden. Es waren jedoch neben untersalpetriger Säure und Nitramid keine weiteren Stickstoffverbindungen in nennenswerter Menge zu erwarten, da die Elementen-Analyse für das Molverhältnis von $\text{H}:\text{N}:\text{O}$ etwa 1:1:1 ergeben hatte.

Das bei der Temperatur der flüssigen Luft entstehende Produkt ist $[\text{HNO}]_n$, wobei offen steht, ob in der Gasphase HNO aus $\text{H} + \text{NO}$ im Dreierstoß entstand, oder ob es sich um eine Wandreaktion handelt. Bei der Tem-

⁶⁾ Das Produkt wurde an einer glühenden Platinspirale zersetzt. Wasserstoff bzw. Sauerstoff wurden durch Hinzugabe von überschüssigem O_2 bzw. H_2 zu Wasser verbrannt. Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

peratur der flüssigen Luft sind trotz eines Gesamtdruckes von 0.50 mm die Dreierstöße schon so häufig, daß im Reaktionsgefäß von $\frac{1}{2}$ l bei einer Verweilzeit von rund 1 Sek. praktisch alle NO Dreierstöße mit H-Atomen erfahren haben. Durch einen Versuch, bei dem 900 ccm in 12 Portionen zur Reaktion gebracht wurden, wobei zwischendurch das $[\text{HNO}]_n$ durch Auftauen sich in die nicht mehr explosiblen Produkte umwandelte, konnte gezeigt werden, daß das NO quantitativ (mindestens zu 95 %) bei über-schüssigen H-Atomen als Reaktionsprodukt auskondensiert wird.

Während bei den Versuchen mit H-Atomen nicht feststeht, ob das HNO zunächst in der Gasphase entsteht oder sich nur als $[\text{HNO}]_n$ an der Wand abscheidet, ist bei den Versuchen mit O-Atomen außer Zweifel, daß das HNO als Radikal in der Gasphase entstand, denn es kondensiert sich sofort an der Stelle aus, wo das abströmende Gas mit flüssiger Luft gekühlt wird.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das gleichzeitige Entstehen von untersalpetriger Säure und Nitramid aus $[\text{HNO}]_n$ vielleicht auch einen Beitrag zur Kenntnis der Strukturformel des Nitramids liefert. Es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, daß $[\text{HNO}]_n$ sich beim Auftauen (-95° bis -20°) in $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$ umlagert. Die Versuche scheinen vielmehr die Ansicht von Hantzsch⁷⁾ zu stützen, der darauf hingewiesen hat, daß das Nitramid und die untersalpetrige Säure als



aufzufassen sind.

86. Hanns John und Georg Behmel: Photochemische Oxydation des α -Picolins.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]
(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Im Hinblick auf die Beobachtungen, welche von H. John bei der photochemischen Oxydation¹⁾ von Chinolin, *Py*-methylierten Chinolinen²⁾ und Conchinin³⁾ gemacht wurden, erschien es interessant, α -Picolin unter den gleichen Verhältnissen der Insolation auszusetzen. Die Belichtung erfolgte in der Zeit vom 1. Mai bis 1. Oktober 1932 in der von H. John⁴⁾ in diesen „Berichten“ bereits mitgeteilten Anordnung. Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: Wird α -Picolin, gelöst in Benzol, bei Gegenwart von Anthrachinon wie oben angegeben belichtet, entstehen daraus im Mittel 5.3 % d. Th. Picolinsäure, daneben etwa 10% eines dunkelgefärbten, harzigen, in *n*-Soda löslichen, in heißer 2-*n*. Salzsäure schwer löslichen Stoffes, in dessen alkohol. Lösung Pikrinsäure keinen Niederschlag erzeugt. 97.5% des Anthrachinons werden zurückgewonnen.

⁷⁾ A. Hantzsch u. L. Kaufmann, A. **292**, 340 [1896]; vergl. dazu auch J. Thiele, A. **296**, 100 [1897].

¹⁾ A. Eckert, B. **58**, 313 [1925].

²⁾ B. **59**, 387 [1926].

³⁾ B. **64**, 1286 [1931].

⁴⁾ B. **58**, 1564 [1925].