

GEORG-MARIA SCHWAB und OTTO NEUWIRTH  
OXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN  
MIT KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 26. Januar 1957)

Zur weiteren Aufklärung der durch konz. Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen hervorgerufenen Oxydations- und Zersetzungsreaktionen<sup>1,2,3)</sup> wird eine Reihe organischer Verbindungen untersucht. Nach einer neuen Methode<sup>4)</sup> wird die Menge und Zusammensetzung des entwickelten Gasgemisches kontinuierlich gemessen; zusätzlich werden bei einigen Stoffen Rückstandsanalysen durchgeführt.

In einer früheren Untersuchung<sup>3)</sup> wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Anilin ohne Zusatz von Katalysatoren selbst oberhalb von 300° nur ein Bruchteil des eingesetzten Kohlenstoffs in Form gasförmiger Oxyde freigemacht wird; im Rückstand der Zersetzung wurde ein dunkelgefärbtes Polymerisationsprodukt gefunden. Um weitere Anhaltspunkte über Verhalten des Kohlenstoffgerüsts sowie das Schicksal des Kohlenstoffs zu erhalten, wird eine Anzahl einfacher gebauter Verbindungen in der gleichen Weise untersucht.

METHODE<sup>4)</sup>

Während in den vorangegangenen Arbeiten aus den gemessenen reaktionskinetischen Daten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion gezogen wurden, bildet hier die Analyse der Gasprodukte das Kriterium für Aussagen bezüglich des Reaktionsverlaufes. Es muß daher eine gasanalytische Methode Anwendung finden, welche nicht nur die Gesamtmenge des Gasgemisches — im vorliegenden Falle SO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + CO — als Funktion der Zeit angibt, sondern auch die Menge der Komponenten.

Zur Messung der Gasmenge wird die gleiche Anordnung wie bisher beibehalten, wobei an die Zersetzungsvorrichtung, die ein ca. 3 ccm fassendes, in einem Heizbad konstanter Temperatur befindliches Reaktionsgefäß enthält, ein Riesefeld-Strömungsmesser angeschlossen ist. Dieser besteht aus einem oben offenen Manometergefäß, das mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, und aus einer engen Kapillare, durch welche der Gasstrom gestaut wird, so daß der Druck am Manometer ( $p_1$ ) als Maß der Strömungsgeschwindigkeit abgelesen werden kann. Schaltet man nun, wie in Abbild. 1 angegeben, 3 Strömungsmesser hintereinander und bringt zwischen Strömungsmesser 1 und 2 ein Gefäß mit  $n/1$  Jodlösung zur Absorption von SO<sub>2</sub> sowie zwischen Strömungsmesser 2 und 3 eines mit 30-proz. Kalilauge zur Absorption von CO<sub>2</sub>, so hat man die Möglichkeit, auch die Strömungsgeschwindigkeiten des verbleibenden

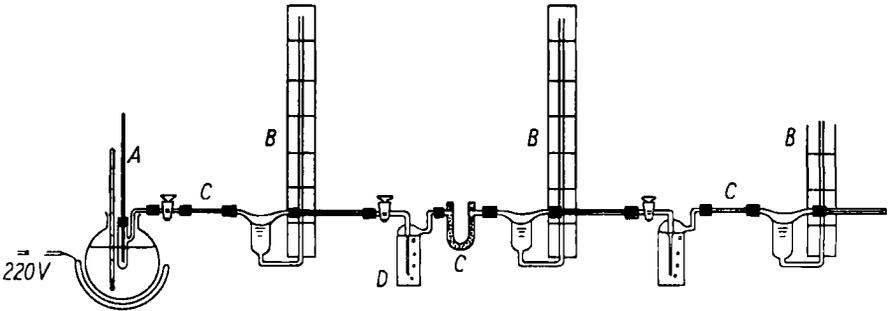
1) G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. chem. Soc. 73, 803 [1951].

2) G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, Angew. Chem. 65, 418 [1951].

3) G.-M. SCHWAB und S. CARAMANOS, Mh. Chem. 86, 1341 [1955].

4) Diplomarbeit O. NEUWIRTH, Univ. München, 1954, s. a. Dissertat. ebenda, 1956.

binären Gemisches ( $p_2$  in Strm. 2) und der reinen Komponente CO ( $p_3$  in Strm. 3) zu bestimmen (Abbild. 1).



Abbild. 1. Gesamte Apparatur.

A Zersetzungsvorrichtung, B Strömungsmesser, C Trockenrohre, D Absorptionsgefäße

Auf Grund der in jedem der Strömungsmesser nunmehr verschiedenen Viscosität ergibt sich die Menge der absorbierten Komponente aber nicht einfach aus der Druckdifferenz, sondern aus dem Verhältnis der Drucke zweier aufeinanderfolgender Strömungsmesser. Die Rechnung ergibt, wenn  $\text{SO}_2 (= a) + \text{CO}_2 (= b) + \text{CO} (= c) = 1$ :

$$\frac{p_1}{p_2} = 1 + \frac{\eta_1}{\eta_2(1-a) + \eta_3(1-a-b)}; \quad \frac{p_2}{p_3} = 1 + \frac{\eta_2}{\eta_2(1-b)}, \quad (1)$$

wo  $\eta_1$  die Viscosität der ternären Mischung,  $\eta_2$  die der binären Mischung und  $\eta_3$  die des Kohlenmonoxyds ist.

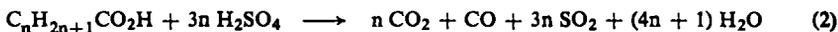
Die Messung erfolgt so, daß das Reaktionsgemisch aus konz. Schwefelsäure und der organischen Substanz auf die gewünschte Temperatur gebracht wird und bei einsetzender Gasentwicklung die Ausschläge der drei Strömungsmesser in bestimmten Zeitabständen abgelesen werden. Zur Durchführung der Analyse werden von Punkt zu Punkt die Quotienten  $p_2/p_3$  errechnet und aus den durch vorangegangene Eichung erhaltenen Kurven das jeweilige Verhältnis  $\text{CO}_2:\text{CO}$  bestimmt. Dann wird  $p_1/p_2$  errechnet und die jedem  $\text{CO}_2:\text{CO}$ -Wert entsprechende Zusammensetzung  $\text{SO}_2:(\text{CO}_2 + \text{CO})$  aus Eichkurven abgelesen. Hieraus ergibt sich der prozentuale Anteil jeder Komponente, der daraus bestimmbare Viscositätswert des ternären Gemisches und mit dessen Hilfe aus  $p_1$  die Bildungsgeschwindigkeit des Gemisches und jeder der 3 Komponenten. Zur Bestimmung der integralen Menge nach beendeter Reaktion werden die Gasmengen als Funktion der Zeit aufgetragen und die von den Kurven eingeschlossenen Flächen bestimmt.

#### EXPERIMENTELLES

Die analytische Untersuchung der Reaktion ist in zwei Stufen eingeteilt. Die *gasförmigen* Reaktionsprodukte werden in der oben beschriebenen Apparatur analysiert; soweit die Zersetzung hiernach nicht vollständig verläuft, wird der *Rückstand* auf nicht oxydierte Produkte geprüft. Die Reaktionen werden in der Hauptsache mit Carbonensäuren durchgeführt, bei denen eine weitgehende Zersetzung und ein übersichtlicher Verlauf zu erwarten ist.

## A. Gasförmige Produkte

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Messung für die untersuchten Verbindungen angegeben. Spalte 1 gibt die Reaktions-Temperatur an, in Spalte 3 ist der prozentuale Umsatz einer willkürlich angenommenen Reaktion:



angeführt. Diese Formulierung soll nur einen Vergleich der einzelnen Werte ermöglichen. Die Spalten 4–7 geben die Menge des Gesamtgases sowie die der einzelnen Komponenten an.

Bei den *Monocarbonsäuren* liegt, abgesehen von der Ameisensäure, die mit konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur Gas entwickelt, die tiefste Reaktions-Temperatur zwischen 240–260°. In allen Fällen verläuft die Reaktion nach 1. Ordnung mit gleicher Aktivierungsenergie, aber mit bei wachsender C-Zahl zunehmender Geschwindigkeit. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, weicht das Verhalten der *Essigsäure* von dem der anderen Verbindungen dieser Reihe erheblich ab. Während bei der Propion- und Buttersäure die Reaktion im beobachteten Zeitraum zu ca. 80% abgelaufen ist,

Tab. 1. Gasförmige Zersetzungsprodukte

t °C	Organische Verbindung	%	mMol Gas/mMol Substanz			
			d. Th.	Ges.	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
72°	H·CO <sub>2</sub> H	99.1	0.99			
306°	CH <sub>3</sub> ·CO <sub>2</sub> H	42.5	2.13	0.88	0.94	0.31
300°	CH <sub>3</sub> ·CONH <sub>2</sub>	46.4	2.40	0.91	1.20	0.29
306°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> H	80.8	7.30	4.98	1.87	0.50
301°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·CONH <sub>2</sub>	81.5	7.36	5.03	1.50	0.83
306°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·CO <sub>2</sub> H	79.0	9.86	6.65	2.31	1.05
308°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·CONH <sub>2</sub>	79.9	9.98	7.04	1.88	1.06
309°	H <sub>2</sub> N·CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> H	72.3	3.62	1.65	0.58	1.38
309°	CH <sub>3</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )·CO <sub>2</sub> H	79.5	7.16	4.66	1.14	1.35
171°	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	19.0	1.13	0.13	0.47	0.53
301°	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	52.1	3.13	0.94	0.97	1.30
200°	CH <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24.9	1.50	0.37	0.95	0.18
303°	CH <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	62.8	3.77	1.09	1.23	1.33
301°	HO <sub>2</sub> C·H <sub>2</sub> C·CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> H	92.8	9.25	5.60	2.71	0.98

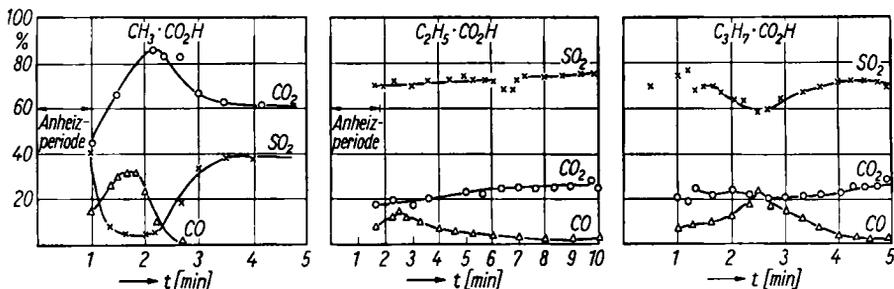


Abbildung 2. Geschwindigkeit der Gasentwicklungen aus Monocarbonsäuren

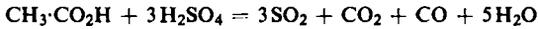
bleibt sie bei der Essigsäure mit ca. 40% weit unter dem theoretisch angenommenen Wert. Eine weitere Abweichung zeigt Abbild. 2, aus der zu ersehen ist, daß die Zu-

sammensetzung des Gasmisches bei den höheren Homologen während der gesamten Reaktion weitgehend konstant bleibt, bei der Essigsäure hingegen so variiert, daß im Hauptteil der Reaktion nahezu keine SO<sub>2</sub>-Entwicklung erfolgt.

Die beobachteten Tatsachen:

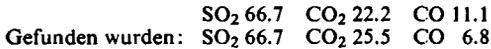
1. nur ca. 60% des Kohlenstoffs in Form gasförmiger Oxyde,
2. während der Reaktion variierendes Gasmisch,
3. sehr geringe SO<sub>2</sub>-Menge

deuten darauf hin, daß hier und in ähnlicher Form auch beim Acetamid keine einfache Oxydation nach



stattfindet. Hier brachten die Rückstandsanalysen einige Aufklärung, so daß man einen Mechanismus der Zersetzungsreaktion diskutieren kann (s. w. u.).

Bei Propion- und Buttersäure und deren Amidn ist die vollständige Oxydation aus den gemessenen Daten ersichtlich. Für die Bruttoreaktion der Propionsäure-Oxydation ergibt Gl. (2) die Zusammensetzung:

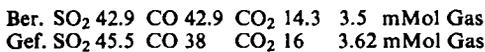


Analog gilt für die Buttersäure-Oxydation



In der Gruppe der *α-Aminosäuren* wurden die ersten beiden Glieder, Glykokoll und Alanin, untersucht. Hier verläuft die Reaktion schneller und mit geringerer Aktivierungsenergie als bei den korrespondierenden Carbonsäuren, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt wieder innerhalb der homologen Reihe zu. Der Anteil der einzelnen Komponenten am Gasmisch unterscheidet sich beträchtlich von dem Produkt der entsprechenden Fettsäuren, und zwar ist in beiden Fällen hier die CO-Menge größer als dort, entspricht jedoch nicht einer Oxydation nach Gl. (2).

Verständlich wird die Reaktion aber, wenn man — wie es die Diskussion der Ergebnisse rechtfertigt — annimmt, daß hier die Carboxylgruppen nicht CO<sub>2</sub>, sondern CO abspalten. Aus 2mMol Glykokoll werden dann mit Schwefelsäure 3mMol SO<sub>2</sub>, 1mMol CO<sub>2</sub> und 3mMol CO gebildet, was sowohl hinsichtlich der Gesamtmenge als auch der Zusammensetzung mit der durchgeführten Messung übereinstimmt:



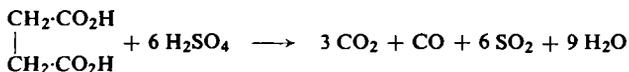
Anders und unvollständiger verläuft die Oxydation des Alanins, da hier intermediäre Bildung von Essigsäure angenommen werden muß. Die Besprechung auf S. 577 zeigt, daß auch hier Theorie und Experiment vereinbar sind, wenn man CO-Abspaltung aus der Carboxylgruppe annimmt.

Bei den *Dicarbonensäuren* wurden Malon- und Bernsteinsäure mit konz. Schwefelsäure zersetzt; das Verhalten der Oxalsäure ist hinreichend bekannt. Es zeigen sich hier zwischen den beiden Verbindungen grundlegende Unterschiede.

Malonsäure und Malonamid reagieren in zwei Stufen, bei niedrigerer Temperatur (ca. 170°) wird pro mMol ca. 1mMol Gas entwickelt, das nur minimale Mengen SO<sub>2</sub>

enthält und im Falle der freien Säure aus vergleichbaren Anteilen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , im Falle des Amids zu 85% aus  $\text{CO}_2$  besteht (Tab. 1). Jedenfalls handelt es sich um den Abbau einer Carboxylgruppe unter Bildung von Essigsäure, die in zweiter Stufe bei  $250^\circ$  weiterzersetzt wird.

Bei der Bernsteinsäure ist erwartungsgemäß die Reaktion nicht in zwei Stufen aufgeteilt, da hier keine leicht spaltbare Atomgruppierung vorliegt. Man kann einen der Essigsäure-Zersetzung ähnlichen Mechanismus annehmen. Die vollständige Zersetzung ergibt sich aus der leichteren Spaltbarkeit, die durch den Übergang in ein konjugiertes System bedingt ist. Die Oxydation verläuft nach



Ber.  $\text{SO}_2$  60  $\text{CO}$  10  $\text{CO}_2$  30 Gef.  $\text{SO}_2$  59.2  $\text{CO}$  10.5  $\text{CO}_2$  29.5

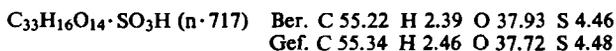
### B. Analytische Rückstandsuntersuchungen

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß nur bei einigen wenigen Verbindungen nach beendeter Oxydation der gesamte eingesetzte Kohlenstoff in Form seiner höchsten Oxydationsstufen ( $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ ) auftritt. Gleichzeitig zeigt in allen restlichen Fällen der Rückstand die bekannte dunkelbraune bis schwarze Färbung, die allgemein als „Verkohlung“ der organischen Substanz bezeichnet wird. Beim Verdünnen der Restlösung fällt bei  $p_{\text{H}} \leq 7$  ein dunkler Niederschlag aus, der je nach Abkühlungsgeschwindigkeit aus feineren oder gröberen Flocken besteht, so daß man annehmen mußte, daß es sich nicht, wie früher angenommen, um reinen Kohlenstoff handelt, was auch bei Durchrechnung unter Annahme einer Oxydation zu C (elementar) mit den Ergebnissen der Gasmessungen nicht übereinstimmen würde. Dieser Rückstand wurde isoliert und bei einigen Substanzen analysiert.

#### 1. Essigsäure

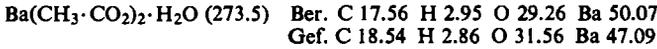
Bei der Essigsäure ergab sich nach Abtrennung des schwarzen Rückstandes, der nur etwa 10% des Gesamtkohlenstoffs enthielt, immer noch eine Differenz von 30% im Gesamtkohlenstoffgehalt. Durch Neutralisation des Filtrats mit Bariumcarbonat konnten tatsächlich zwei weitere Verbindungen isoliert und auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt werden. Neben der Totaloxydation verläuft also die Reaktion Essigsäure + Schwefelsäure noch in drei verschiedenen Richtungen, und die folgende Untersuchung der Rückstandsprodukte gibt eine Aufklärung des abweichenden Verhaltens der Essigsäure.

a) *Schwarzer Zersetzungsrückstand*: Nach Isolierung wurde der bis zur  $\text{SO}_4^{2-}$ -Freiheit gewaschene und getrocknete Niederschlag analysiert.

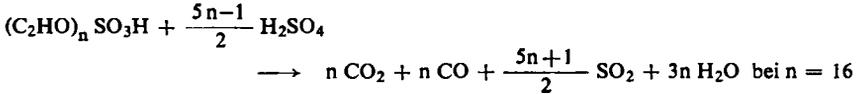


Dieses Ergebnis sowie die saure Reaktion der wäßrigen Lösung, die auf das Vorliegen hydrophiler  $\text{SO}_3\text{H}^\oplus$ -Gruppen deutet, entsprechen einer Bruttoformel  $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_{14} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  oder, da es sich zweifellos um ein Polymeres handelt,  $[\text{C}_2\text{HO}]_n \cdot \text{SO}_3\text{H}$  ( $n \sim 16$ ). Man sieht, daß diese Verbindung ein Kondensationsprodukt der Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ist, wobei aber außer  $\text{H}_2\text{O}$  auch ein Wasserstoffatom oxydativ abgespalten wurde. Ein direkter Beweis des vorhandenen Essigsäurerüsts gelingt durch Abbau des Kondensats mit Wasserstoffperoxyd

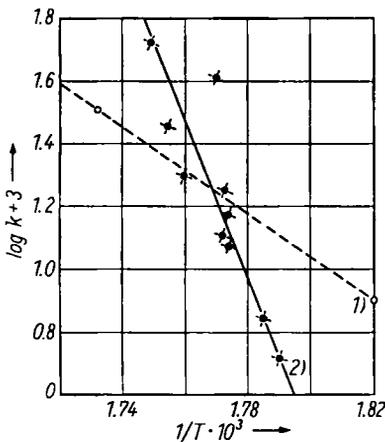
in neutraler wäſſr. Lösung. Beim Kochen wird die Lösung zunehmend heller und schließlich farblos, und man findet im Destillat nach Neutralisation mit BaCO<sub>3</sub> ca. 90% des Kohlenstoffs als Bariumacetat vor.



Das Vorliegen von Essigsäure wurde auch durch Bildung des Äthylesters nachgewiesen. Mit Schwefelsäure erfolgt die Oxydation des Polymeren zu Gasprodukten bei 300° normal. Für die Reaktion



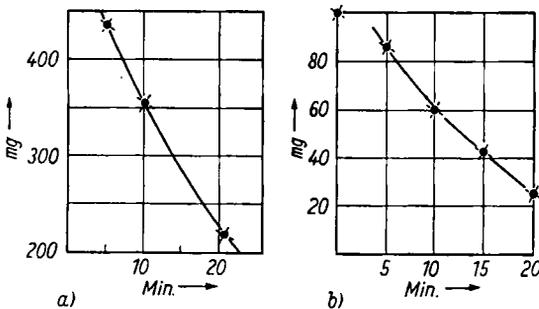
erhält man: Ber. SO<sub>2</sub> 55.8 CO 22 CO<sub>2</sub> 22 Gef. SO<sub>2</sub> 52.9 CO 24.9 CO<sub>2</sub> 22.2



Abbild. 3. Temperaturabhängigkeit der Oxydation von Essigsäure (1) und des schwarzen Rückstands (2)

Wie Abbild. 3 zeigt, erfordert diese Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie als die direkte Zersetzung der Essigsäure. Bei niedriger Temperatur ist also die Bildung des Kondensats begünstigt, seine Zersetzung ist sehr langsam und wird erst bei höherer Temperatur (ca. 300°) merklich. Tatsächlich wurde auch bei direkter Zugabe von Essigsäure zu heißer Schwefelsäure von mehr als 280° keine Dunkel-färbung des Rückstands beobachtet. Daß es sich um eine von der direkten Oxydation unabhängige Nebenreaktion handelt, ergaben Versuche, die Abbild. 4 zeigt.

Beide Kurven zeigen die Abnahme der Kondensatmenge mit der Zeit, wobei in a) 10 ccm Essigsäure mit 60 ccm Schwefelsäure bei 290° zersetzt wurden und in be-

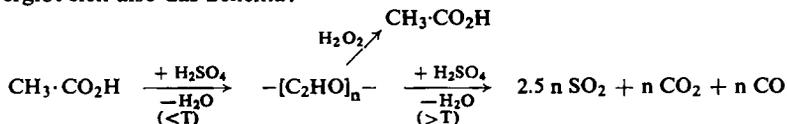


Abbild. 4. Vergleich der Mengenabnahme des schwarzen Rückstandes: a) aus Essigsäure b) für sich allein

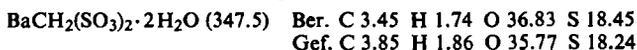
stimmten Zeitabständen jeweils eine Probe von 1 ccm entnommen und die isolierte Kondensatmenge gewogen wurde. In b) geschah dies direkt bei Zersetzung von jeweils 100 mg eines isolierten, trockenen Produkts mit Schwefelsäure ohne Essigsäure-

zusatz. Beide Kurven zeigen gleichen Verlauf, d. h. es handelt sich bei der Kondensat-Zersetzung um eine unabhängig von der ursprünglichen Substanz verlaufende Nebenreaktion, wobei das Kondensat nur ein Zwischenprodukt darstellt.

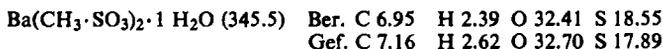
Es ergibt sich also das Schema:



b) *Methandisulfonsäure* (Methionsäure): Die Isolierung einer weiteren Verbindung als Bariumsalz gelang nach der Neutralisation des Filtrats von a) mit  $\text{BaCO}_3$ . Beim Abkühlen der neutralen Lösung kristallisierte dieses Salz in glänzenden Blättchen, die bei  $20^\circ$  schwer, bei  $100^\circ$  leichter wasserlöslich waren. Die qualitative Elementaranalyse zeigte neben C, H und Ba das Vorhandensein von S, der in Form einer hydrophilen Sulfogruppe vorliegt: denn mit keinem organischen Lösungsmittel konnte nach Ansäuern die freie Verbindung ausgeschüttelt werden. Versuche, das Bariumsalz mit Alkali oder Säure zu zersetzen, führten zu keinem Erfolg, selbst konz. Schwefelsäure bei  $300^\circ$  gab keine Gasentwicklung. Daß *Barium-methionat* vorlag, ergab die Analyse und die Übereinstimmung mit dem von ZIRNGIEBEL<sup>5)</sup> hinsichtlich Löslichkeit, Kristallform und Kristallwassergehalt genau beschriebenen Salz. Sowohl dieser Autor, als auch F. FICHTER und T. LICHTENHAHN<sup>6)</sup> sowie G. SCHROETER<sup>7)</sup> erhielten Methionsäure aus Sulfoessigsäure, was unserem später besprochenen Mechanismus entspricht.



c) *Methansulfonsäure*: Ein drittes Rückstandsprodukt fiel beim Versetzen des Filtrats von b) mit Äthanol in feinen, seidigen, sehr leicht wasserlöslichen Nadeln aus.



Diesem Salz entsprechende Säure ist identisch mit der von A. COLLMANN<sup>8)</sup> beschriebenen Methansulfonsäure, die von ihm ebenfalls als Bariumsalz isoliert wurde und eine analoge Bruttoformel mit 1.5  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$ , mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , sowie gleiche Kristall- und Löslichkeitsverhältnisse zeigte.

Der Bildungsmechanismus von b) und c) ist wohl in erster Stufe durch den Eintritt einer Sulfogruppe in die Essigsäuremolekel gekennzeichnet. Die Sulfoessigsäure spaltet  $\text{CO}_2$  ab, und zurück bleiben die sulfonierten Methane. Es handelt sich bei dieser Reaktion nicht um eine Oxydation; es wird keine Schwefelsäure reduziert. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß bei der Kjeldahlisierung der Essigsäure sehr wenig  $\text{SO}_2$  entwickelt wird, wie es im Abschnitt A beschrieben ist.

## 2. Weitere organische Substanzen

Qualitative Untersuchungen des Zersetzungsrückstandes von *Monocarbonsäuren* ergaben, daß in keinem weiteren Falle nennenswerte Mengen von Methansulfonsäuren auftreten, was bei der vollständigeren Zersetzung zu Gasprodukten auch nicht zu erwarten war. Der restliche Kohlenstoff liegt immer als Kondensationsprodukt vor, dessen Aufbau spezifisch für jede Verbindung ist. Dies ergab die Untersuchung des Propionsäurekondensats, welches

<sup>5)</sup> H. ZIRNGIEBEL bei W. MUTHMANN, Z. Kristallogr. 36, 117; 191 [1898]; W. MUTHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1882 [1898].

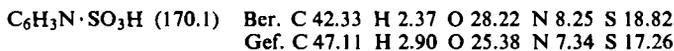
<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1962 [1915].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 418, 191 [1919].

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. 148, 104 [1868].

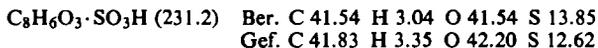
mit einer Bruttoformel  $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2]_n \cdot \text{SO}_3\text{H}$  ( $n \sim 10$ ) ein Oxydationsprodukt der Propionsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  darstellt.

Bei *aromatischen Stoffen* tritt starke Kondensatbildung auf; man ersieht aus den Elementaranalysen, daß der Benzolkern immer intakt bleibt und eine Verknüpfung nur an den „funktionellen Gruppen“ erfolgt. Beim Anilin ergab die genaue Analyse einen emeraldinartigen Aufbau mit einer  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe und einem N-Atom je Benzolkern, wie es schon von SCHWAB und CARAMANOS<sup>3)</sup> erwartet wurde.



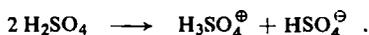
Eine weniger genaue Aussage läßt die Analyse des Rückstandes der Salicylsäure zu, da hier wegen der verschiedenen Möglichkeiten auf Grund der zwei funktionellen Gruppen weitere Untersuchungen der Verknüpfungsstellen nötig wären. Immerhin ist aus der Analyse eindeutig zu erkennen, daß auch hier keine weitgehende Zerstörung der Anfangsmolekel erfolgt. Die Elementaranalyse ergibt  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}]_n$ , während der Salicylsäure die Bruttoformel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  entspricht.

Interessant ist die Zusammensetzung des Kondensationsproduktes von Naphthalin. Auf Grund der relativ leichten Oxydierbarkeit zu Phthalsäure ist diese als Zwischenprodukt der Kjeldahlisierung zu erwarten. Tatsächlich ergibt die Auswertung der Analyse etwa die Bruttoformel  $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}]_n$ , was bei Beachtung der Tatsache, daß es sich hier um ein Kondensationsprodukt mit langer Kette handelt, gut mit der Bruttoformel der Phthalsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  übereinstimmt.

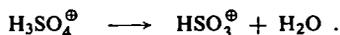


#### THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

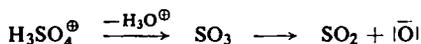
Die Wirkung konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen besteht einmal in der Sulfonierung, zum zweiten in der Oxydationswirkung. In beiden Fällen ist zunächst eine Dissoziation in ein Kation und ein als Protonen-Acceptor wirkendes Anion anzunehmen:



Als Sulfonierungsmittel steht nach Wasserabspaltung aus dem Kation das  $\text{SO}_3\text{H}^\oplus$ -Ion zur Verfügung:



Im Falle der Oxydation gibt das durch  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Abspaltung intermediär gebildete  $\text{SO}_3$  an ein freies Elektronenpaar einer organischen Molekel ein O-Atom ab, und das zurückbleibende  $\text{SO}_2$  entweicht:



*Essigsäure:* Die Stabilität der Essigsäure, die von vielen Autoren<sup>9-12)</sup> bei Oxydation mit Persulfat, Chromsäure oder anodischer Oxydation gefunden wurde, erweist sich auf Grund der vorliegenden Ergebnisse als nur scheinbar. Da diese Autoren nur die Gasprodukte bzw. bei Oxydation mit Chromsäure nur die Zahl der verbrauchten Sauerstoff-Äquivalente untersuchten, konnten sie auch das Vorhandensein von Methan im entwickelten Gasmisch nicht erklären, da ein formelmäßig klarer Zerfall:

9) F. FICHTER und H. LAPIN, *Helv. chim. Acta* **12**, 993 [1929].

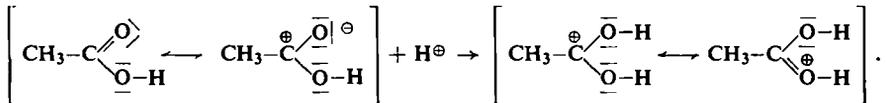
10) F. FICHTER und L. PANIZZON, *Helv. chim. Acta* **15**, 996 [1932].

11) F. LIEBEN und E. MOLNAR, *Mh. Chem.* **53**, 1 [1929].

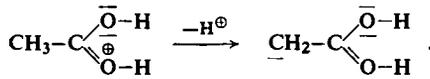
12) M. POLONOVSKY, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **178**, 576 [1924].

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$  ohne Auftreten einer Oxydations- und Reduktionsreaktion nicht verständlich ist<sup>12)</sup>. Dies wird jedoch klar, wenn — wie wir es beobachteten — durch den Eintritt einer funktionellen Gruppe am  $\alpha$ -C-Atom die Decarboxylierung, welche kein Oxydationsmittel benötigt, begünstigt ist. Auf Grund der Beobachtungen in den vorhergehenden Abschnitten (neben der nur teilweise verlaufenden Totaloxydation Auftreten von drei Nebenprodukten) kann man den folgenden Reaktionsmechanismus diskutieren.

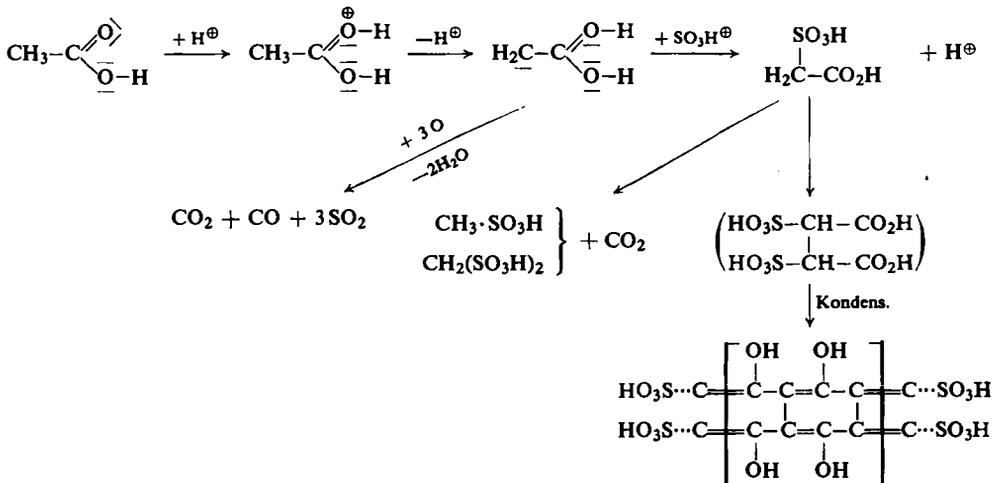
In stark saurer Lösung wird an ein freies Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs ein Proton angelagert:



Da die Carboxylgruppe infolge ihres induktiven Effektes eine acidifizierende Wirkung auf die H-Atome der Methylgruppe ausübt, spaltet das Kation ein Proton ab:



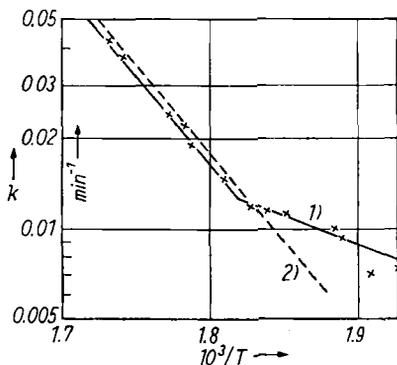
An dem freien Elektronenpaar des  $\alpha$ -C-Atoms kann nun elektrophil der Eintritt eines Restes mit Elektronenlücke erfolgen. Dies ist im Falle der Schwefelsäure ein O oder die  $\text{SO}_3\text{H}^{\oplus}$ -Gruppe. Es erfolgt also entweder Oxydation zu Gasprodukten oder Bildung von Sulfoessigsäure und deren Zerfall. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet die Protonenabspaltung, welche die Startreaktion für den Eintritt der elektrophilen Substitution darstellt.



C. MORITZ und R. WOLFFENSTEIN<sup>13)</sup> fanden bei der Oxydation von Essigsäure mit Persulfat unter anderen Produkten auch Bernsteinsäure; es ist möglich, daß die Kondensatbildung mit Schwefelsäure auf diesem Wege verläuft.

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2534 [1899].

Die im obigen Schema gezeigte Bildung von Sulfoessigsäure als Intermediärprodukt wurde durch weitere Versuche mit direkter Zersetzung von — auf präparativem Wege nach M. FRANCHIMONT<sup>14)</sup> dargestellter — Sulfoessigsäure und Messung der Geschwindigkeits-Konstanten der Gasentwicklung nachgewiesen. Wenn, wie gefordert, die Protonenabspaltung die Aktivierungsenergie bestimmt, muß die Arrhenius-Gerade der Sulfoessigsäure-Zersetzung flacher verlaufen, und die im Abschnitt B besprochenen festen Reaktionsprodukte müssen hier genau so wie bei der Essigsäure auftreten. Bei höheren Temperaturen müssen sich die Geraden für Essigsäure und Sulfoessigsäure angleichen, da nunmehr in beiden Fällen vor allem der Anteil der Gase, der vom zersetzten Kondensationsprodukt stammt, merkbar wird. Wie Abbild. 5 zeigt, die den Vergleich der Geraden von Essigsäure und



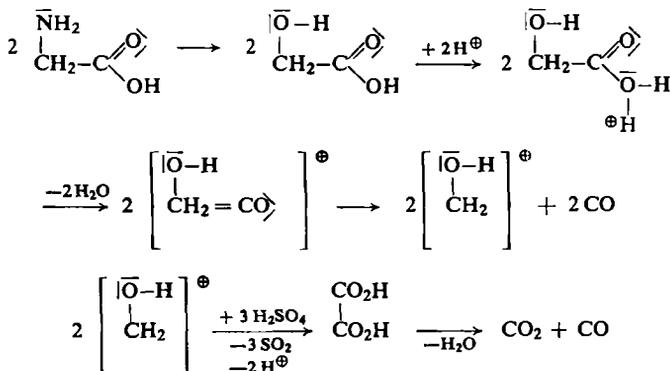
Abbild. 5.

Zersetzung von Sulfoessigsäure (1),  
verglichen mit der von Essigsäure (2)

Vergleich der Geraden von Essigsäure und Sulfoessigsäure veranschaulicht, trifft dies genau zu. Die Temperatur, bei welcher die Gerade der Sulfoessigsäure steiler wird, beträgt ca. 280°.

*α-Amino-carbonsäuren:* LIEBEN und MOLNAR<sup>11)</sup> oxydierten Aminosäuren mit Chromat und Schwefelsäure und fanden, daß die Oxydation des Glykokolls über Oxalsäure verläuft, während die des Alanins Essigsäure als Endprodukt liefert, d. h. es wird zunächst durch Sulfolyse die entsprechende Hydroxysäure gebildet, welche weiter oxydiert wird.

Der Mechanismus ist bei Glykokoll aber, wie unsere Messungen beweisen, nicht die direkte Oxydation der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe auf dem Wege Glykolsäure-Glyoxylsäure-Oxalsäure; diese Oxydation würde ein Gasgemisch ergeben, das sich pro Mol. Glykol-



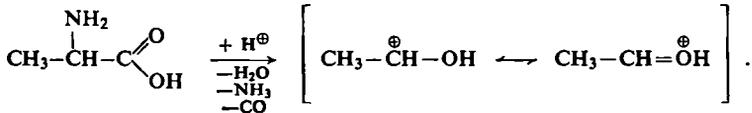
säure aus 2 durch zweimalige Oxydation gebildeten Moll. SO<sub>2</sub> und je 1 Mol. CO<sub>2</sub> und CO, welche durch die Oxalsäure-Zersetzung frei werden, zusammensetzte. Statt eines

<sup>14)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 92, 1055 [1881].

<sup>15)</sup> M. T. S. DEWAR, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford Univ. Press, 1952.

Verhältnisses 1:1 wurde aber  $\text{CO}_2:\text{CO} = 1:3$  gefunden und damit ein direkter Beweis erbracht, daß auch mit Schwefelsäure der Weg über ein Kation verläuft, welches durch prototrope Wasserabspaltung und Abgabe von CO aus der Carboxylgruppe entsteht. Diese Abspaltung findet immer statt, wenn ein stabilisiertes Kation entstehen kann<sup>15)</sup>.

Den gleichen Mechanismus kann man bei Alanin annehmen:

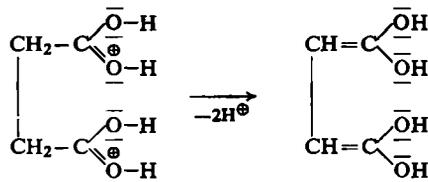


Das mesomeriestabilisierte Kation wird weiter zu Essigsäure oxydiert, die nach obigem Schema (S. 575) zerfällt. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß im Gegensatz zur vollständigen Zersetzung des Glykokolls bei Alanin nur ca. 80% des Kohlenstoffs in Gasform auftreten. Betrachtet man die errechenbaren Gasmengen nach den einzelnen Reaktionsstufen, erhält man pro mMol Alanin

aus CO-Abspaltung	1 mMol CO	
zur Oxydation des Kations		2 mMol SO <sub>2</sub>
zur Essigsäurespaltung	0.3 mMol CO + 1 mMol CO <sub>2</sub> + 1 mMol SO <sub>2</sub>	
	1.3 mMol CO + 1 mMol CO <sub>2</sub> + 3 mMol SO <sub>2</sub>	
Gefunden wurden:	1.35 mMol CO + 1.14 mMol CO <sub>2</sub> ,	

was sehr gut mit der Theorie übereinstimmt. Viel größer ist die SO<sub>2</sub>-Menge, so daß man annehmen muß, daß die Oxydation des Essigsäurerückstands noch weiter geht, wozu natürlich sehr viel Schwefelsäure nötig ist.

*Dicarbonsäuren:* Wie bei den Monocarbonsäuren die Essigsäure, wurde früher bei den Dicarbonsäuren die Bernsteinsäure als stabil betrachtet<sup>16)</sup>. In den vorliegenden Untersuchungen zeigte diese auch durchaus ein der Essigsäure vergleichbares Verhalten. Während Malonsäure in erster Stufe schon bei 150° eine Carboxylgruppe abspaltet und erst bei der Temperatur der Essigsäure-Zersetzung weiterreagiert, wird Bernsteinsäure in glatter Einstufenreaktion zersetzt. Diese Reaktion ist in jeder Molekülhälfte genau wie bei der Essigsäure zu formulieren; an den Carbonylsauerstoff tritt je ein Proton, aus dem entstehenden Kation werden zwei Protonen der beiden Methylengruppen abgespalten. Der Energieaufwand zur H-Abspaltung wird



durch Gewinn von freier Energie durch Ausbildung der Konjugation vermindert, die Reaktion beginnt schon bei niedrigerer Temperatur und verläuft schneller und vollständiger.

<sup>16)</sup> L. SEMICHOW und M. FLANZY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 194, 1827, 2063 [1932].

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Hinsichtlich der Einwirkung von Schwefelsäure auf die organische Restmolekel ergeben sich in Ergänzung zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auf Grund unserer Untersuchungen die folgenden Gesichtspunkte.

1. Vollkommene Zersetzung erfolgt nur bei Ameisen- und Oxalsäure, den Anfangsgliedern der Mono- und Dicarbonsäuren, sowie bei Verbindungen, bei denen diese intermediär gebildet werden.

2. In allen restlichen Fällen ist die Oxydation nur unvollständig, da als Nebenreaktion Kondensation bzw. Polymerisation auftritt; das gebildete Kondensat ist gegen Schwefelsäure beständig und wird erst bei hohen Temperaturen weiter zersetzt. Dieses Kondensat bewirkt auch die Dunkelfärbung bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf organische Verbindungen, die bisher als „Verkohlung“ bezeichnet wurde.

3. Besonders stark ist die Polymerisation bei aromatischen Stoffen. Hier wird ein beträchtlicher Anteil der eingesetzten Molekeln der vollständigen Oxydation entzogen. In allen Fällen bleibt der Benzolkern weitgehend erhalten, die Verknüpfung tritt an den funktionellen Gruppen auf. Diese Erscheinung erklärt auch, warum bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl der Stickstoff vieler Aromaten unvollständig bzw. erst nach sehr langem Kochen frei wird, da er im Kondensat eingebaut ist.

4. Auf Grund unserer Messungen wird die bisher angenommene Stabilität der Essigsäure als nur scheinbar erkannt. Die weniger vollständige Totaloxydation zu Gasprodukten wird dadurch bedingt, daß hier neben den in allen anderen Fällen auftretenden Rückstandsstoffen noch zwei weitere, gegen Schwefelsäure vollkommen beständige Methansulfonsäuren gebildet werden. Die Herabsetzung der Totaloxydation findet man auch bei allen Verbindungen, deren Reaktion mit Schwefelsäure als Intermediärprodukt Essigsäure ergibt (z. B. Malonsäure, Alanin).

Frau Dr. E. SCHWAB-AGALLIDIS, Frau M. TSIPURIS-ARGYROPOULOS und Frl. M. SPANOPOULOS sei für ihre wertvollen Vorarbeiten zu diesen Versuchen herzlich gedankt.