

# Studien über die Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrahydrofuran.

Von

H. Schmid, A. Maschka und H. Frauenschill.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1949.)

Nach unseren Untersuchungen über die Reaktion zwischen Tetrahydrofuran und Stickstofftetroxyd<sup>1</sup> haben wir die Einwirkung der Salpetersäure auf Tetrahydrofuran studiert. Die bisherige Literatur über den Umsatz des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure beschränkt sich auf einige Patente der I. G. Farbenindustrie<sup>2</sup>, von denen beispielsweise das It. Pat. 388682 vom 5. 12. 1940 folgende Vorschrift enthält: In 6,62 Teile einer 65%igen Salpetersäure, der 0,04 Teile Natriumnitrit zugesetzt wurden, wird langsam ein Teil Tetrahydrofuran (94%ig) einfließen gelassen. Durch Kühlen wird die Reaktionstemperatur auf 20 bis 25° C gehalten.

Unsere stöchiometrischen Untersuchungen über die Bildung von Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran und Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff ergaben, daß der Stickstoff in den Endprodukten in Form von elementarem Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd vorliegt. Die Analyse der beim Umsatz von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure entstandenen Endprodukte führte zu dem gleichen Ergebnis.

## Versuchsdurchführung.

Es wurden durchwegs 0,101 Mole Tetrahydrofuran mit 235 ccm Salpetersäure von 50 Gew.-% (*Merck*, pro analysi) zur Reaktion gebracht; die Kon-

<sup>1</sup> H. Schmid und A. Maschka, *Mh. Chem.* **80**, 235 (1949).

<sup>2</sup> I. G. Farbenindustrie, It. P. 388682 vom 5. 12. 1940, Belg. P. 444240 vom 22. 1. 1942, 445957 vom 15. 6. 1942.

zentration des Tetrahydrofurans betrug daher 0,43 Mole pro Liter Lösung. Das Tetrahydrofuran wurde über Kalk destilliert und nur die zwischen 64 und 65° C übergehende Fraktion zum Umsetze verwendet. Bei einzelnen Versuchen wurde salpetrige Säure von der Konzentration 0,01 Mol pro Liter vorgelegt. Die Reaktion wurde bei 8, 20 und 40° C vorgenommen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen verläuft sie so gemäßigt, daß der isotherme Ablauf gewährleistet war. Sie erfolgte in einem 7 l großen Kolben, der mit einem Hahntrichter für die Beschickung und mit zwei Ableitungsröhren zum Evakuieren und zum Gasprobeziehen versehen war. Der Hahntrichter und die mit einem Hahn versehene Evakuierungsröhre wurde nach dem Gebrauche abgeschmolzen. Die Röhre zum Gasprobeziehen trug ein Zerbrechventil nach *Bodenstein*. Der Reaktionskolben hatte also während des Reaktionsablaufes weder Schliff noch Hahn, so daß keinerlei Fehler durch Undichtigkeiten entstehen konnten.

Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Betätigung des Zerbrechventils eine Gasprobe aus dem Reaktionskolben in einen angeschalteten Gasprobekolben übergeführt. Reaktionskolben und Gasprobekolben waren anfangs mit reinstem Stickstoff gefüllt und auf 2 mm Hg ausgepumpt. Diese Stickstoffmenge wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Durch Beschickung des Gasprobekolbens mit 7 n Natronlauge wurden Stickstofftetroxyd bzw. -dioxid und Stickoxyd — soweit es mit Stickstoffdioxid  $N_2O_3$  geben kann — absorbiert. Die Druckmessung geschah mit Hilfe eines *Bodenstein*-Quarzmanometers. Die nicht absorbierten Gase wurden in eine mit Quecksilber gefüllte Bürette übergeführt. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Gase erfolgte auf gasvolumetrischem Wege. Der Wasserdampf wurde bei — 80° C (Aceton-Kohlensäureschnee) kondensiert; von den zurückbleibenden Gasen — Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff — wurden Stickoxydul und Stickoxyd mittels flüssiger Luft bei — 180° C kondensiert und das Volumen des zurückbleibenden Stickstoffs gemessen. Die Bestimmung des Stickoxyds im wieder verdampften Stickoxydul-Stickoxydgemisch erfolgte durch schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung, die Stickoxyd zu Salpetersäure oxydiert. In der Absorptionslauge wurde der Nitritstickstoff mit Kaliumpermanganat und der Gesamtstickstoff nach *Devarda* bestimmt. Da bei unseren Versuchen Stickoxyd gegenüber Stickstoffdioxid im Überschuß war, wird das gesamte Stickstoffdioxid durch Lauge in Form von  $N_2O_3$ -Stickstoff gebunden. Nitritstickstoff und Gesamtstickstoff sind daher in diesem Falle gleich. Zur Bestimmung des Kohlendioxids wurde die Lauge mit Salzsäure neutralisiert (bis zur schwachen Rosafärbung von Phenolphthalein), einer gemessenen überschüssigen Menge Aminosulfosäure zugeführt und die Lösung mit Lauge zurücktitriert (Indikator Methylorange). Da sich beim Umsatz der Aminosulfosäure mit Nitrit



die zu neutralisierende Säuremenge nicht ändert, entspricht der Unterschied zwischen der Laugenmenge, die der Aminosulfosäure äquivalent ist, und dem Verbrauch an Lauge bei der Rücktitration dem Gehalt an Bikarbonat<sup>3</sup>. Die Bernsteinsäure in der Reaktionslösung wurde nach Eindampfen zur Trockene auf gravimetrischem Wege bestimmt. Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben, daß die gewonnene Bernsteinsäure völlig rein war.

## Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Ausgangsmengen: Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure (10,5 n) 235 ccm. Bei Versuch 2 und 3 außerdem 0,0027 Mole Natriumnitrit.

Ver- suchs- nummer	Reaktions-		Endmengen						
	temp.	dauer	Bernsteinsäure		NO <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	°C	Stunden	Mole	% <sup>4</sup>	Mole				
1	8	62	0,0855	84,6	0,0461	0,1407	0,0097	0,0181	0,0271
2	8	28	0,0843	83,4	0,0341	0,1472	0,0124	0,0189	0,0262
3	8	15	0,0853	84,0	0,0346	0,1270	0,0097	0,0185	0,0256
4	20	24	0,0729	72,0	0,0650	0,1321	0,0083	0,0217	0,0351
5	20	2	0,0707	71,0	0,0384	0,1499	0,0131	0,0218	0,0292
6	40	12	0,0617	61,0	0,0483	0,1409	0,0152	0,0411	0,0987
7	40	12	0,0617	61,0			0,0177	0,0401	0,1027

Die Versuchsreihe zeigt mit steigender Temperatur ein starkes Absinken der Ausbeute an Bernsteinsäure und ein beträchtliches Ansteigen des gebildeten Kohlendioxyds und auch des Stickstoffes.

Nach Versuch 2 und 3 ist die Reaktion bei 8° C jedenfalls unter 15 Stunden beendet, da sich die Zusammensetzung der Endprodukte über 15 Stunden Reaktionsdauer praktisch nicht ändert.

Wie lange die Reaktionszeit bei 20° und 40° C mindestens sein muß, um die in der Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Bernsteinsäure zu erhalten, zeigen die beiden nächsten Versuchsreihen. Nach den in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Reaktionszeiten wurden dem Reaktionsgemisch jeweils Proben entnommen und am Wasserbad zur Trockene eingedampft.

Tabelle 2.

Tabelle 3.

Ausgangsmengen: Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure 10,7 n 230 ccm. Natriumnitritlösung (0,5355 Mol/l) 5 ccm.

Reaktionstemperatur 20° C		Reaktionstemperatur 40° C	
Zeit in Minuten	Bernsteinsäure Ausbeute in %	Zeit in Minuten	Bernsteinsäure Ausbeute in %
15	38,4	10	59,1
20	50,0	20	61,0
40	69,0	30	61,4
120	72,9		
240	72,6		
360	72,8		

<sup>3</sup> A. Maschka und H. Frauenschill, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 128 (1948).

<sup>4</sup> Bezogen auf Tetrahydrofuran.

Um den Einfluß der salpetrigen Säure auf die Reaktion der Salpetersäure mit Tetrahydrofuran klarzulegen, wurde auch Salpetersäure verwendet, die von salpetriger Säure durch Zusatz von Aminosulfosäure

Tabelle 4.  
Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure  
10,7 n 230 ccm.

(HNO <sub>2</sub> ) Anfang Mole/l	Bernsteinsäure Ausbeute in %	
	Reaktionstemp. 8° C Reaktionsdauer 24 Stunden	Reaktionstemp. 40° C Reaktionsdauer 2 Stunden
0,0110	84,2	61,3
0,1645	84,8	60,7
0,3288	83,2	60,9
0,4935	85,1	—

völlig befreit war. Die Reaktion sprang dabei auch nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündigem Erwärmen auf 50° C nicht an. Dagegen setzte die Reaktion bei Zusatz von 0,01 Mol Natriumnitrit pro Liter auch bei 8° C sofort ein. Daß der

Tabelle 5.  
Reaktionstemperatur 8° C. Ver-  
dünnungsverhältnis  
V = 10.

Zeit t in Stunden	Schicht- dicke s in mm	Extinktion E	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,083	50,02	0,186	0,37
0,5	50,02	0,270	0,54
1	50,02	0,336	0,67
1,5	50,02	0,370	0,74
2	50,02	0,377	0,75
4	50,02	0,441	0,88
6	29,97	0,310	1,03
8	29,97	0,323	1,08
10	29,97	0,304	1,01
23	29,97	0,309	1,03
35	29,97	0,313	1,04
73	29,97	0,305	1,02
99	29,97	0,322	1,07

Tabelle 6.  
Reaktionstemperatur 25° C. Verdün-  
nungsverhältnis V = 25. Schicht-  
dicke s in mm: 20,05.

Zeit t in Stunden	Extinktion E	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,167	0,342	4,27
0,5	0,371	4,65
1	0,383	4,80
2	0,387	4,85
11	0,402	5,00
35	0,380	4,75
59	0,371	4,65
83	0,378	4,73
107	0,367	4,61
131	0,358	4,48
155	0,347	4,35

Umsatz mit gewöhnlicher 10n Salpetersäure auch ohne Nitritzusatz erfolgte, ist darauf zurückzuführen, daß die Salpetersäure geringe Mengen an salpetriger Säure enthält. Salpetrige Säure ist somit eine wesentliche Reaktionskomponente bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure. Die Anfangskonzentration der salpetrigen Säure ist aber für die Ausbeute an Bernsteinsäure unwesentlich (Tabelle 4).

Welche Rolle die salpetrige Säure im Reaktionsmechanismus spielt, zeigt der Nachweis, daß bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure eine Nitrolsäure als Zwischenprodukt auftritt. Das Reaktionsgemisch wird nämlich beim Versetzen mit überschüssigem

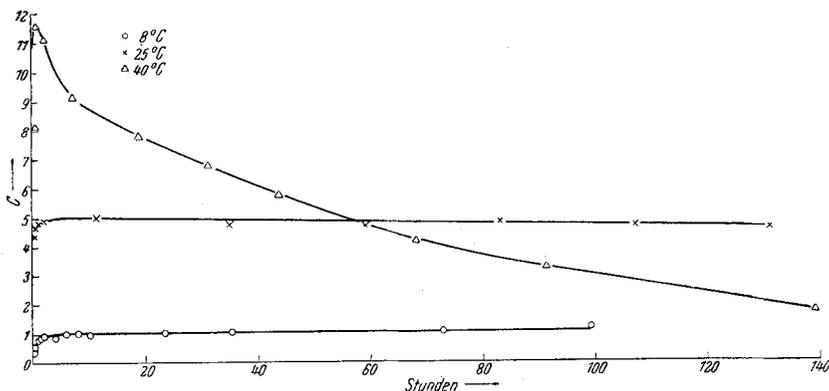


Abb. 1.

Alkali intensiv rot. Wie nachfolgende Versuche zeigen, kann die Änderung der Konzentration des Zwischenproduktes mit dem Zeißschen Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 43,2 leicht gemessen werden.

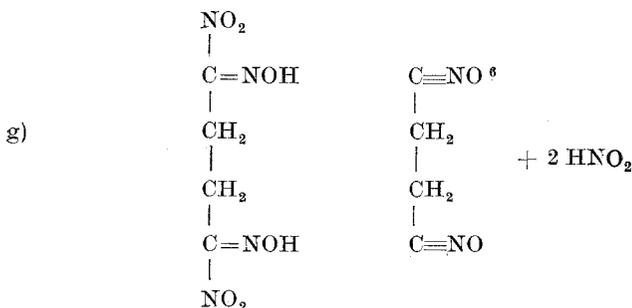
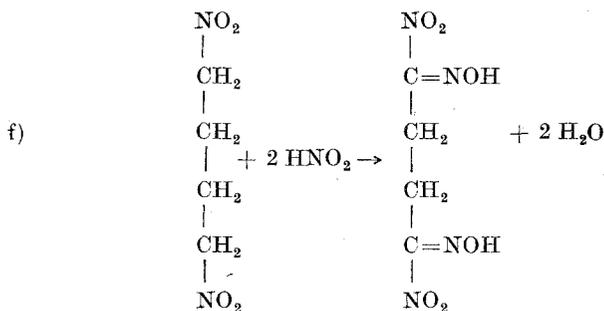
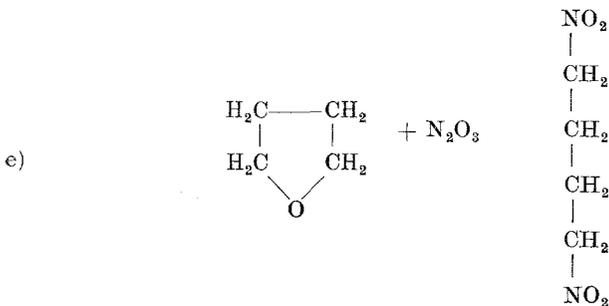
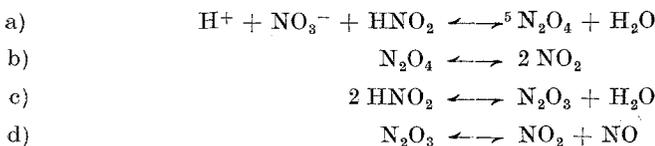
Tabelle 7.

Reaktionstemperatur 40° C. Schichtdicke  $s$  in mm: 20,05.

Zeit $t$ in Stunden	Verdünnungs- verhältnis $V$	Extinktion $E$	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,05	50	0,323	8,10
0,42	50	0,462	11,55
2	50	0,441	11,05
7	50	0,365	9,15
19	50	0,312	7,80
31	50	0,274	6,85
44	50	0,231	5,80
68	50	0,163	4,10
91,5	25	0,263	3,30
139	10	0,335	1,68
164,5	10	0,229	1,14

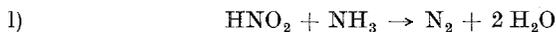
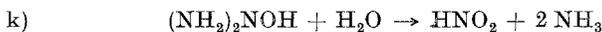
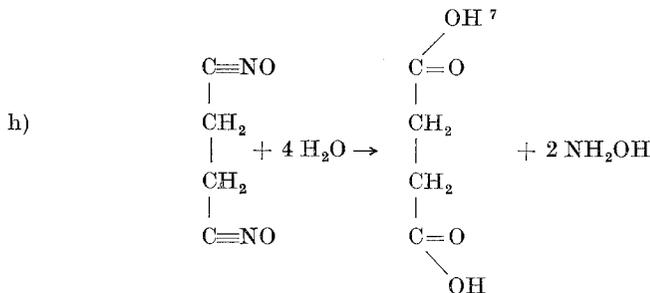
Es wurden der Reaktionslösung zu bestimmten Zeiten Proben entnommen, dieselben durch normale Lauge rot gefärbt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt (Verdünnungsverhältnis  $V$ ) und bei Raumtemperatur photometriert. Die mit dem Verdünnungsverhältnis  $V$  multiplizierte Extinktion  $E$  pro Millimeter Schichtdicke  $s$  ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz der Konzentration des Zwischenproduktes proportional. Da der Extinktionskoeffizient der Zwischensubstanz unbekannt ist, kann ihre

Konzentration nicht direkt, sondern nur die ihrer Konzentration proportionale Größe  $C = \frac{E}{s} V$  ermittelt werden. Die aus den Tabellen 5 bis 7 zu entnehmenden Größen  $C$  sind als Funktion der Zeit in der Abb. 1



<sup>5</sup>  $\rightleftharpoons$  Zeichen für laufende Gleichgewichte; *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934). Über die Reaktionen a bis d und l siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, Bd. II, S. 3ff. und 15, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Wien: Springer-Verlag; dort auch die Literatur über die Arbeiten von *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeitern.

<sup>6</sup> Für die Benznitrolsäure wurde der Übergang in Benznitriloxid erst-



graphisch wiedergegeben. Während bei den Versuchen bei 8° und 25° C die Konzentration des Zwischenproduktes tagelang stationär bleibt, sinkt sie bei 40° C nach 2 Stunden rapid ab.

Reaktionsbedingungen für die Photometerversuche:

Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure 10,7 n 230 ccm. Salpetrigsäurekonzentration 0,011 Mole pro Liter.

Der Befund, daß salpetrige Säure eine wesentliche Reaktionskomponente bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure ist, daß eine Nitrosäure dabei als Zwischensubstanz auftritt und daß Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd als gasförmige Reaktionsprodukte auftreter, legt das nachstehende Reaktionsschema nahe; dabei sind die Reaktionen e bis I selbst wieder Bruttoreaktionen, die sich aus Urreaktionen zusammensetzen.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure unter solchen Bedingungen studiert, daß sie bei 8°, 20° und 40° C isotherm abläuft.

malig von *H. Wieland* und *L. Semper*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2522 (1906), festgestellt. Vgl. auch *H. Wieland*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 418 (1907).

<sup>7</sup> Nach *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2193 (1894), ist Benznitriloxyd in Gegenwart von Säuren in Benzoesäure und Hydroxylamin spaltbar.

<sup>8</sup> *L. F. Audrieth*, J. physic. Chem. **34**, 541 (1930). — *R. Stratta*, Ind. chimica **7**, 435 (1932) und noch unveröffentlichte Untersuchungen von *H. Schmid* und *J. Abseher*.

<sup>9</sup> *K. A. Hofmann* und *F. Knoll*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 937, 944 (1924).

2. Unter diesen Bedingungen reagiert Tetrahydrofuran mit Salpetersäure vorwiegend zu Bernsteinsäure; die dabei entwickelten Gase sind Stickstoffdioxid, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Kohlendioxid.

3. Mit steigender Temperatur ist ein starkes Absinken der Ausbeute an Bernsteinsäure und ein beträchtliches Ansteigen des gebildeten Kohlendioxids und Stickstoffs zu beobachten.

4. Salpetrige Säure erweist sich als wesentliche Reaktionskomponente beim Umsatz von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure.

5. Es wurde eine Nitrolsäure als Zwischenprodukt nachgewiesen.

6. Die Veränderung der Nitrolsäurekonzentration im Verlaufe der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen wurde photometrisch verfolgt.

7. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde ein Reaktionsschema für die Bildung der Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran und Salpetersäure aufgestellt.