

In der That hat man:

	Berechnet		Gefunden
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	5.13	5.06 pCt.
$\text{Na}_2\text{O}$	62	6.11	6.19 -
$6\text{MoO}_3$	864	85.21	84.79 -
$2\text{H}_2\text{O}$	36	3.55	3.87 -
	1014	100.00	99.91 pCt.

Dieses Salz ist ein Zersetzungsprodukt einer anderen neuen Verbindung, welche gut krystallisirt, sich mit Wasser zersetzt, aber noch nicht in einem solchen Zustand der Reinheit erhalten werden konnte, um sie zu analysiren; ich werde über diese Verbindung berichten, sobald ich die Arbeit über die Einwirkung der borsauren Alkalien auf die gewöhnlicheren Molybdate beendigt haben werde.

Istituto chimico di Roma.

### 263. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf aromatische Verbindungen.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe bereits die Resultate veröffentlicht, welche man durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol erhält<sup>1)</sup>. Dasselbe wird nach und nach in Phenol umgewandelt, während zugleich Oxalsäure und eine geringe Menge einer gelbgefärbten Verbindung entstehen. Phenol selbst wird nur spurenhaf in der Kälte durch Wasserstoffhyperoxyd angegriffen, doch tritt beim Kochen Umwandlung in eine lackartige Substanz ein.

Wird Naphtalin mit Wasserstoffhyperoxyd digerirt, so bildet sich eine geringe Menge von Naphtol; dieses wird seinerseits selbst durch einen bedeutenden Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd nicht angegriffen, beim Siedepunkt desselben entsteht ein Lack.

Löst man Anthracen in Eisessig und behandelt den durch Hinzufügen einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd entstandenen Niederschlag mit einem Ueberschuss des letzteren, so verwandelt sich das Anthracen langsam in Anthrachinon. 3 g Anthracen waren nach dreitägigem Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben fast vollständig in Anthrachinon umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung einer braungefärbten Materie, deren Menge indessen zu gering war, um mit Erfolg ihren Charakter zu prüfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 975.

Benzolsulfosäure wurde nur leicht angegriffen, während seine Lösung nach mehrstündigem Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd eine braune Farbe annahm. Die aus der Flüssigkeit herauskrystallisirende Säure war ersichtlich mit dem angewandten Körper identisch.

Die soeben angeführten Resultate zeigen, dass Wasserstoffhyperoxyd auf organische Körper manchmal durch Substituierung des Wasserstoffs durch die Hydroxylgruppe wirkt, in anderen Fällen durch Oxydation, bisweilen auch durch beides zugleich.

Die Versuche wurden nunmehr auf die aromatischen Amine in der Hoffnung ausgedehnt, hydroxylirte Derivate dieser Verbindungen zu erhalten. Hierzu wurden die Amine in die Acetate übergeführt, oder, wenn dieses nicht möglich war, in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst und dann eine 1.2procentige Wasserstoffhyperoxydlösung portionsweise hinzugefügt. Eine Erhitzung der Flüssigkeit ist hierbei zu vermeiden, da sonst das Amin stets in eine lackartige Substanz verwandelt wird, ein Fall, der meistentheils auch eintrat, wenn das Experiment bei gewöhnlicher Temperatur oder unter schwacher Erwärmung vorgenommen wurde. Im Folgenden gebe ich eine kurze Uebersicht über die so erhaltenen Resultate:

Diphenylamin gab eine grosse Menge einer schwarzen Flüssigkeit und einen schwarzen Lack.

Dimethylanilin lieferte eine tief dunkelrothe Flüssigkeit mit einem schwarzen, in Alkohol löslichen Rückstand.

Xylidin bildete eine weinfarbene Flüssigkeit mit einem schwärzlichen Rückstand, der sich in Alkohol zu einer tief purpurfarbenen Flüssigkeit löste.

Naphtylamin gab eine rosafarbene Flüssigkeit mit einem bräunlichen Rückstand.

Aehnliche Resultate lieferte *o*-Toluidin, wobei die Lösung eine Rubinfarbe annahm und eine schwärzliche, lackartige, in Alkohol lösliche Masse zurückblieb.

Da es unmöglich war, durch sorgfältig geleitete Sublimation oder durch Behandlung mit Ligroin, Alkohol und anderen Lösungsmitteln aus den oben genannten Produkten krystallisirte Körper zu erhalten, so wurde ihr ferneres Studium aufgegeben.

Anilin und *p*-Toluidin verhielten sich anders. Die Lösungen ihrer Acetate in Wasserstoffhyperoxyd liessen beim schwachen Erwärmen reichliche Mengen eines Körpers von bräunlich krystallinischem Aussehen fallen. Bei höherer Temperatur trat Lackbildung ein. Die Niederschläge entstanden hauptsächlich bei der ersten Behandlung mit dem Hyperoxyd. Wurde nun nach Abfiltriren von dem letzteren mehr als die berechnete Menge zugesetzt, so erhielt man eine zweite,

indessen geringere Ausbeute an Krystallen, doch blieb ein grösserer Theil von Anilin, beziehungsweise *p*-Toluidin in der Lösung.

Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden die Niederschläge sehr langsam sublimirt, da die geringe Menge der sie begleitenden lackartigen Materie stets mitgeht, wenn man die Temperatur nicht sorgfältig auf dem möglichst niedrigen Punkt hält. Das Sublimat der aus *p*-Toluidin und Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Niederschläge bildete gelbe Nadeln, von denen einige länger als zwei Zoll waren. Sie wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie nicht sehr leicht löslich sind und so endlich in prachtvollen, orangefarbenen Nadeln erhalten.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

0.2806 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.8123 g Kohlen- säure und 0.1763 g Wasser. Diese Werthe führen zu der Formel des Azotoluols.

	Gefunden für $C_{14}H_{14}N_2$	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$
C	80.00	79.28 pCt.
H	6.66	6.98 -
N	13.34	13.51 -

Derselbe Körper ist kürzlich von Barsilowsky <sup>1)</sup> durch die Einwirkung von einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat- lösung auf Toluidinsulfat erhalten worden. Doch lieferte diese Reaktion nur eine geringe Produktmenge, weshalb Barsilowsky später eine Lösung von Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd mit besserem Er- folge anwandte. Die von ihm erhaltenen, orangefarbenen Krystalle schmolzen bei 144° und sind ausser mit dem von mir erhaltenen in ihren physikalischen Eigenschaften auch mit dem *p*-Azotoluol identisch, welches Petreieff durch Reduktion des Nitrotoluols erhielt. Durch die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf *p*-Toluidin entsteht demnach direkt *p*-Azotoluol.

Das aus Anilin und Wasserstoffhyperoxyd erhaltene Produkt gab bei der Sublimation breite rothe Krystalle, begleitet von ein wenig eines gelben Oeles. Dieses Sublimat besass den Schmelzpunkt 66° C., ein Beweis, dass der Körper Azobenzol war (Schmelzpunkt 66.5° C.).

Hoboken, U. S. Stevens Institute of Technlogy.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 102.