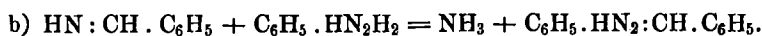
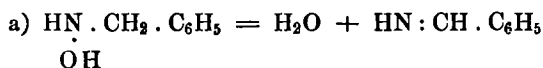


die Abspaltung von Kohlensäure durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms der CH_2 -Gruppe und der Bestandtheile von 2 (NH_3) erfolgt. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass auch β -Benzylhydroxylamin, welches für sich auf Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagirt, nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammon sofort mit dem genannten Agens das Hydrazon bildet, was wohl auf dem Austritt des Hydroxyls mit Wasserstoff der CH_2 -Gruppe beruhen dürfte:



Die erwähnten Stickstoffäther haben mit den früher¹⁾ von mir erwähnten umlagernden Agentien die erwarteten Amide bzw. deren Säurederivate geliefert, wodurch die Annahme einer analogen Constitution gesichert ist.

Die ausführliche Mittheilung der Versuchsergebnisse wird in kurzem an anderer Stelle erfolgen.

370. E. Erlenmeyer jun.: Benzoylsuperoxyd ein Oxydationsproduct des Bittermandelöls.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei meinen Condensationsversuchen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid habe ich vor einiger Zeit in einer Mutterlauge, die lange an offener Luft gestanden hatte, das Auftreten einer prachtvoll krystallisirenden Substanz beobachtet, die im Capillarrohr erhitzt, sich etwas über 100° explosionsartig zersetzt. Bei plötzlichem Erhitzen findet Detonation statt. Die nähere Untersuchung ergab schliesslich, dass der Körper identisch ist mit dem von Brodie zuerst beobachteten Benzoylsuperoxyd. Hr. Mackenzie hatte die Freundlichkeit, die wohl ausgebildeten Krystalle zu untersuchen, und fand eine vollkommene Uebereinstimmung mit den Messungen von Miller, welche derselbe mit dem Superoxyd von Brodie ausgeführt hatte.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2272.

Eine ausserordentlich grosse Zahl von Versuchen führte mich auf die nöthigen und günstigsten Bedingungen, unter denen aus Benzaldehyd Benzoylsuperoxyd entsteht.

Giesst man ein Gemisch von 2 g Benzaldehyd, 4 g Essigsäureanhydrid auf 50 g nicht zu feinen Sand, der sich in einer Porzellanschale befindet, rührt um und lässt an offener Luft stehen, so beobachtet man schon nach kurzer Zeit neben dem Geruch nach Essigsäureanhydrid deutlich den Geruch nach Ozon. Bei dem von mir angewandten Sand war die Reaction bereits nach 3 Tagen beendet. Der Sand erschien trocken, roch stark nach Ozon, was sich auch durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen liess. Ein kalter wässriger Auszug des Sandes reagirte gleichfalls stark auf das Jodkaliumstärkepapier. Man zieht nun den Sand öfter mit warmem Aether aus und lässt die ätherische Lösung freiwillig verdunsten. Der Verdunstungsrückstand wird mit kalter Sodalösung behandelt zur Aufnahme gebildeter Benzoësäure. Der grösste Theil des Rückstandes bleibt ungelöst und zeigt nach dem Trocknen alle Eigenschaften, die Brodie für das Benzoylsuperoxyd angiebt.

Ich erhielt so aus 2 g Benzaldehyd 1.9 g Superoxyd und der Sodauszug gab beim Ansäuern eine kaum merkliche Trübung von Benzoësäure. Theoretisch können sich aus 2 g Benzaldehyd 2.4 g Superoxyd bilden.

Aus Schwefelkohlenstoff erhält man prachtvolle grosse Krystalle, die aber oft ziemlich grosse Mengen von dem Lösungsmittel eingeschlossen enthalten.

Wie die Versuche ergaben, hat der Sand allein den Zweck, die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrössern. Man kann ebenso gut auch ein in dem Gemisch unlösliches Salz verwenden, wie z. B. trockne Soda oder essigsaures Natron.

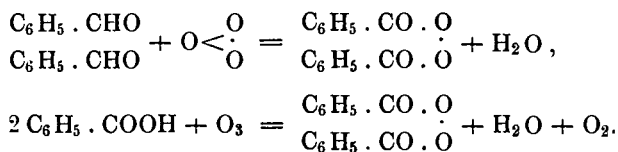
Ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid allein, in einem offenen Gefäss stehen gelassen, ergab nur Benzoësäure. Giesst man Benzaldehyd ohne Essigsäureanhydrid auf Sand, so bildet sich in kurzer Zeit ohne das Auftreten des Ozongeruchs, aber unter starker Erwärmung Benzoësäure.

Verwendet man statt des Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid und giesst dasselbe auf Sand, so erhält man auch Benzoylsuperoxyd. Ich versuchte auch statt des Essigsäureanhydrids den Zusatz anderer Körper wie Eisessig, Benzol, Aether, Benzoësäureäther u. s. w., konnte aber bei diesen Versuchen niemals mit Sicherheit Superoxyd erhalten. Der in Soda unlösliche Theil war stets zu stark durch harzartige Substanzen verunreinigt und der Quantität nach zu gering, um weiter damit zu arbeiten.

Die Bildung des Superoxyds wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das in so grosser Menge auftretende Ozon hervorgebracht. Eine Erklärung dieser starken Ozonbildung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich aber vorläufig nicht geben.

Der Vorgang der Reaction zwischen Ozon und dem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid kann in der folgenden Weise gedacht werden:

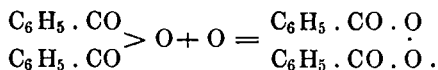
Entweder spielt das Essigsäure- resp. Benzoësäureanhydrid keine chemische Rolle bei der Reaction, sondern das Ozon wirkt direct oxydirend auf Benzaldehyd oder zuerst gebildete Benzoësäure ein.



Vielleicht aber bildet sich zuerst ein Additionsproduct von Aldehyd und Anhydrid, welches dann weiter oxydirt wird und durch die Feuchtigkeit der Luft zu dem Superoxyd und Essigsäure zer setzt wird.

Hierzu sei bemerkt, dass ich öfter das Auftreten eines Oels neben dem Superoxyd beobachtete, welches durch Sodalösung so verändert wurde, dass sich direct Superoxyd abschied.

Die dritte Möglichkeit ist endlich die, dass zuerst aus Benzaldehyd Benzoësäure entsteht, aus dieser durch das Essigsäureanhydrid Benzoësäureanhydrid und daraus endlich durch Oxydation das Superoxyd.



Mit Bestimmtheit lässt sich unter diesen Möglichkeiten vorläufig nicht entscheiden. Dass zuerst Benzoësäure gebildet wird, scheint mir deshalb nicht wahrscheinlich, da man bei Zusatz von fertiger Benzoësäure zu dem Gemisch der halben Menge Benzaldehyd und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid nur immer so viel Superoxyd erhält, als dem angewandten Benzaldehyd entspricht, obwohl doch genügende Menge von Ozon vorhanden ist zur weiteren Oxydation. Wenn das Benzoësäureanhydrid der Oxydation zu Superoxyd fähig wäre, so sollte man doch auch das Auftreten von Acetylsuperoxyd erwarten aus dem vorhandenen Essigsäureanhydrid, was jedoch nicht beobachtet werden konnte; zudem bildet sich das Anhydrid der Benzoësäure erst bei höherer Temperatur aus Benzoësäure und Essigsäureanhydrid.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es nicht ausgeschlossen, dass die Anhydride der Essig- resp. Benzoësäure eine bestimmte chemische Rolle bei der Reaction spielen.

Versuche mit fertigem Ozon führten bisher zu keinem Resultat.

Weitere Beobachtungen müssen erst einen näheren Einblick in das Wesen dieser höchst auffallenden Reaction gestatten. Jedenfalls neige ich der Ansicht zu, dass diese Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoylsuperoxyd unabhängig verläuft von der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoësäure.

Die Untersuchungen über diessn Gegenstand sollen fortgesetzt werden.

Strassburg i. E., im Juli 1894.

371. O. Widman: Ueber die Einwirkung des Cyans auf α -Acidylphenylhydrazide.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass das Cyan, wenn es auf Phenylhydrazin reagirt, nicht, wie Bladin angenommen hatte, von dem α -, sondern von dem β -Stickstoffatome des Phenylhydrazins aufgenommen wird. Zu demselben Ergebniss war übrigens schon vorher Andreocci²⁾ und gleichzeitig mit mir Bamberger und de Gruyter³⁾ gelangt⁴⁾. Bei der Besprechung der beiden Formeln des »Dicyanphenylhydrazins« hat indessen Bladin⁵⁾ unter anderen Gründen auch den angeführt, dass »wenn das Cyan sich zu der Amidogruppe des Phenylhydrazins und nicht zu der Imidgruppe addirt, ein asymmetrisches Derivat von diesem, z. B. das α -Methylphenylhydrazin, gleichwie das Phenylhydrazin selbst ein Additionsproduct liefern sollte«. Nach einem von ihm gemachten Versuch schiene aber das Cyan nicht auf eine Wasseremulsion von

¹⁾ Diese Berichte 26, 2617.

²⁾ Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. VI, 2 sem., S. 212.

³⁾ Diese Berichte 26, 2385. — Dass ich in der citirten Mittheilung die schönen Untersuchungen von Bamberger und de Gruyter nicht erwähnt habe, obwohl sie im nächst vorhergehenden Hefte publicirt sind, hängt davon ab, dass das Manuscript an die Redaction schon abgegangen war, ehe dieses Heft mir zu Händen kam.

⁴⁾ Ausserdem haben später Bamberger und Kuhlemann (diese Berichte 26, 2981) diese Deutung des Reactionsverlaufs durch neue Thatsachen gestützt.

⁵⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.