

mit Benzol und durch Umlösen aus Eisessig in reines *p*-Nitromonomethylanilin vom Schmp. 150—151° verwandelt wurde.

0.1377 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 16.35 ccm N (19.5°, 719.5 mm).

$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ NH \cdot CH_3 \end{cases}$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 55.56, » 5.43, » 18.54.

Da aus der Färbung der amylnalkoholischen Mutterlaugen die Bildung von Amidoazonaphthalin zweifellos zu ersehen war, so wurde — namentlich mit Rücksicht auf das Ergebniss des vorigen Versuchs — von der Reindarstellung des Farbstoffs in diesem Falle Abstand genommen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

11. Eugen Bamberger: Ueber die Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff.

(Eingeg. am 2. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Phenylhydroxylamin wird durch luftfreies Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (im Dunkeln) auch im Verlauf längerer Zeit nicht verändert; aus einer Lösung von 10.5 g in 500 g Wasser wurden nach viermonatlichem Stehen einige 90 pCt. unverändert zurückgewonnen; ein wenig Azoxybenzol, welches sich nebenher vorfand, war erst während der Verarbeitung der Lösung in Folge des Luftzutritts erzeugt worden¹⁾.

Oxydation neutraler, wässriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff verändert sich eine wässrige Lösung oder Suspension von Phenylhydroxylamin ziemlich rasch; sie trübt sich in Folge von Azoxybenzolausscheidung. Das eingehende bei einer ganzen Reihe von Arylhydroxylaminen durchgeführte Studium²⁾ dieser Erscheinung hat es ermöglicht, einen Einblick in ihr Wesen zu erhalten:

1. Das primäre Product der Oxydation ist in jedem Fall ein Nitrosoaryl; erst nachträglich durch Einwirkung des Letzteren au

¹⁾ Vgl. Hindermann, Dissertation, Basel, 1897, 50.

²⁾ Zuerst von mir vorgetragen auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Bern (Aug. 1898). Ein Bericht darüber findet sich in den Archives des Sciences physiques et naturelles, quatrième Période, T. VI (October 1898).

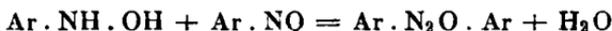
noch unveränderte Hydroxylaminbase entsteht die Azoxyverbindung, z. B.:



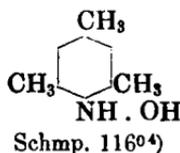
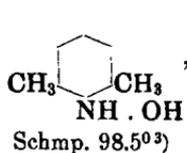
Die zweite Phase folgt der ersten in der Regel mit solcher Geschwindigkeit, dass fast das ganze Nitrosoaryl zur Bildung des Azoxykörpers beansprucht wird und jenes nur eben am Geruch wahrgenommen werden kann¹⁾.

Je langsamer sich die Wechselwirkung zwischen dem Arylhydroxylamin und der Nitrosoverbindung vollzieht, um so mehr der Letzteren entgeht nachträglicher Veränderung, um so mehr lässt sich daher bei der Luftoxydation isolieren. So wurden von Frl. Baum aus 6 g 2.5-Dimethylphenyl-1-hydroxylamin neben 2.3 g des entsprechenden Azoxyxylois (Schmp. 110—110.5°) 2.7 g Nitrosoxylois, ($\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{O}$), vom Schmp. 101.5° erhalten. Es wird später gezeigt werden, dass in der That die Bildung des Azoxykörpers aus dem Hydroxylamin- und Nitroso-Aryl in dem Baum'schen Fall langsamer stattfindet, als beim Phenylhydroxylamin.

Am günstigsten bezüglich der Conservirung des primären Oxydationsproducts liegen die Verhältnisse bei orthodimethylirten Arylhydroxylaminen; die unter normalen Umständen quantitativ verlaufende Reaction:



kann z. B. im Fall des Mesitylhydroxylamins — offenbar aus sterischen Gründen — überhaupt nicht verwirklicht werden. So erklärt es sich, dass Luftsauerstoff aus den wässrigen Lösungen der Körper²⁾



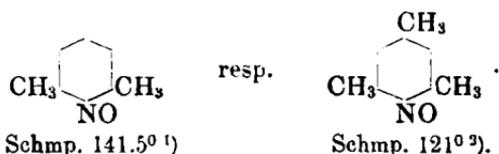
¹⁾ Vgl. die Dissertationen von L'Orsa, Wiesbaden, 1896, 32; Hindermann, p. 48 (hier war sogar eine kleine Menge in Substanz isolirbar) und Ter-Sarkissjan (Zürich, 1899), p. 68.

²⁾ 1.3-Xylyl-2-hydroxylamin erzeugt erst bei lang andauerndem Kochen mit der alkoholischen Lösung des entsprechenden Nitroaryls das Azoxyxylois, ($\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_3$)₂ N₂O, aber auch dann nur in verhältnissmässig geringer Menge; in der Kälte entstand es fast garnicht, selbst wenn die genannten beiden Körper mehrere Stunden in alkoholischer Lösung auf einander wirkten.

³⁾ Beginnt schon bei etwa 97° zu erweichen.

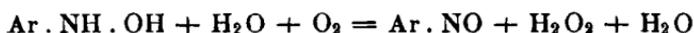
⁴⁾ Beginnt schon bei etwa 112° zu erweichen. Bei diesen beiden orthodimethylirten Hydroxylaminen variirt der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens.

als einzige Oxydationsproducte die Nitrosokohlenwasserstoffe:



erzeugt.

2. Neben dem Nitrosoaryl bezw. dem nachträglich daraus erzeugten Azoxyaryl bildet sich bei der Luftoxydation wässriger Lösungen β -substituierter Hydroxylamine in allen bisher untersuchten Fällen Wasserstoffsperoxyd. Die quantitative Bestimmung desselben, bei einer Reihe derartiger Oxydationsprocesse ausgeführt, lehrte, dass auf je eine Molekel Nitrosoaryl ziemlich annähernd eine Molekel Peroxyd entsteht — mit anderen Worten, dass sich der Sauerstoff halbweis auf die Hydroxylaminbase und das Wasser im Sinne der Gleichung:



vertheilt. 3 g Phenylhydroxylamin ergaben z. B., als sie, in 40 ccm Wasser befindlich, 70 Stunden lang mit einem Luftstrom oxydirt wurden, neben etwas Ammoniak, 2.5 g reines Azoxybenzol (statt der berechneten 2.72 g) und 0.398 g Wasserstoffsperoxyd. Obige Gleichung liess auf 2.5 g Azoxybenzol 0.429 g Peroxyd erwarten; es waren somit 92.5 pCt. der theoretischen Menge nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung ist in diesem Fall (von Frl. Baum) derartig ausgeführt worden, dass ein aliquoter Theil des Azoxybenzolfiltrates in einer Wasserstoffatmosphäre mit Manganchlorür geschüttelt, der ausgeschiedene Braunstein dann mittels Salzsäure und Jodkalium in Lösung gebracht und das dabei in Freiheit gesetzte Jod schliesslich mit Natriumthiosulfat titirt wurde.

3 g *p*-Tolylhydroxylamin lieferten Frl. Baum bei gleichartiger Behandlungsweise (neben ganz geringen Mengen Toluidin u. a.) 2.3 g reines Azoxytoluol, statt der berechneten 2.75 g. Dieser Azoxytoluolmenge würden gleichungsgemäss 0.346 g Wasserstoffsperoxyd entsprechen, während in Wirklichkeit 0.307 g, d. h. 88.8 pCt. der Theorie, ermittelt werden konnten.

2 g 2.5-Xylol-1-hydroxylamin (Schmp. 91.5°) ergaben Frl. Baum bei 14-tägiger Luftoxydation 1.2 g Azoxy-*p*-xylol (Schmp. 110—110.5°), 0.5 g Nitroso-*p*-xylol (Schmp. 101.5°) und 0.26 g Wasserstoffsperoxyd, d. b. 90.2 pCt. der dem Gemisch der Azoxy- und Nitroso-Verbindung correspondirenden Menge.

¹⁾ Von der Art des Erhitzens abhängig.

²⁾ In ein auf 108° gebeiztes Bad getaucht. Langsam erhitzt bei 119°.

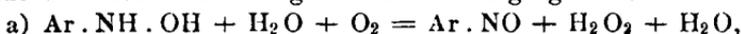
Die Quantität des Wasserstoffsperoxyds blieb in allen Fällen um einiges hinter der berechneten zurück, was dem Umstand zuzuschreiben ist, dass sich ein Theil¹⁾ während des Oxydationsvorganges wieder zersetzt. Die Nitroso- bzw. Azoxy-Arylbildung ist ja auch regelmässig von (quantitativ im Allgemeinen ganz unerheblichen) Nebenprocessen begleitet, wie das öfters beobachtete Auftreten sehr geringer Mengen von Arylaminen, *p*-Amidophenolen und Ammoniak beweist.

Wie man sieht, gehören die β -substituirten Hydroxylamine zur Klasse der »sauerstoffactivirenden« Stoffe. Als solche erweisen sie sich auch gegenüber Indigcarmin, dessen weder durch Luft noch durch Wasserstoffsperoxyd angreifbare²⁾ Lösung nach einigem Stehen³⁾ entbläut wird, wenn ein β -Hydroxylamin in ihrem Schoosse der Wirkung des Sauerstoffs überlassen wird; der eine Oxydationsprocess zieht den anderen nach sich. Diese Wirkung auf Indigcarmin wurde bei einer grösseren Anzahl von β -Arylhydroxylaminen und beim β -Benzylhydroxylamin constatirt.

3. Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass die Luftoxydation wässriger Lösungen von Phenylhydroxylamin und analogen Basen im Wesentlichen ihren summarischen Ausdruck in folgender Gleichung findet:

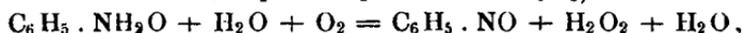
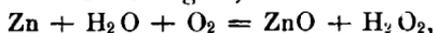
$$2(\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

welche die Zusammenziehung zweier Theilvorgänge darstellt:



In gewissen, oben namhaft gemachten Fällen gelangt a) neben b) zur Wahrnehmung; in anderen bleibt b) gänzlich aus.

Die Luftoxydation der β -Arylhydroxylamine verläuft in gleicher Art wie diejenige anderer, sauerstoffactivirender Stoffe, z. B. wie diejenige des Phosphors, Terpentinöls, Pyrogallols, gewisser Metalle (Zink, Blei) etc. Die Gleichungen⁴⁾:



bringen die Analogie im Verhalten des Zinks und des Phenylhydroxylamins zum Ausdruck. Da beide Processe offenbar wesensgleich ver-

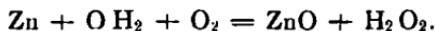
1) Ein Theil des Peroxyds verschwindet wieder, weil er zur Oxydation des Arylhydroxylamins dient, allerdings nur ein ganz geringer, da die Oxydationsgeschwindigkeit in neutraler Lösung sehr klein ist (s. später).

2) Innerhalb der hier in Betracht kommenden Beobachtungszeit.

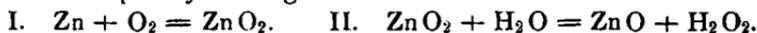
3) Bei manchen β -Hydroxylaminen ist mehrtägiges Stehen bis zum Verschwinden des Blaus erforderlich; Einblasen von Luft wirkt natürlich beschleunigend.

4) Dass beim Schütteln von Blei mit verdünnter Schwefelsäure und Luft fast genau ein Mol. Wasserstoffperoxyd auf ein Mol. Bleisulfat entsteht, wies schon Schönbein nach (Journ. f. prakt. Chem. 93, 24 [1864]).

laufen, wird man für beide auch das nämliche Erklärungsprinzip zur Anwendung bringen dürfen. Moritz Traube betrachtet den Actirungsprocess als eine vom Wasser ausgehende Oxydation, welche — das Zink in Zinkoxyd verwandelnd — zwei Wasserstoffatome in Freiheit setzt, die sich mit der Sauerstoffmolekel zu Wasserstoffperoxyd vereinigen:



Engler und Wild¹⁾ halten es für wahrscheinlich, dass die Sauerstoffmolekel das Zink zunächst in ein »Holoxyd« ZnO_2 verwandelt, welches nachträglich durch das anwesende Wasser in Zinkoxyd und Wasserstoffsperoxyd zerlegt wird:



Die Engler-Wild'sche, natürlich auch auf die Arylhydroxylamine anwendbare Auffassung lässt es möglich erscheinen, dass als erstes Oxydationsproduct des Phenylhydroxylamins ein Isomeres des Nitrobenzols — etwa von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ — oder ein Hydrat desselben auftritt, welches als Analogon des Baryumsperoxyds, der Acylsperoxyde und anderer Holoxyde durch Wasser reversibel in ein Monoxyd und Wasserstoffperoxyd zerlegbar sein sollte:



Meine bisherigen, auf die Isolirung des »Isonitrobenzols« oder des »Isonitrobenzolhydrats« oder auch nur auf den Nachweis seiner intermediären Entstehung gerichteten Bemühungen sind erfolglos geblieben — ein negatives Ergebniss, welches natürlich nicht als Einwand gegen die Engler-Wild'sche Auffassungsweise geltend gemacht werden kann.

Zu Gunsten derselben könnte man vielleicht die Thatsache verwerthen, dass wässrige Phenylhydroxylaminlösungen, bei Gegenwart von Alkalien mit Luftsauerstoff behandelt, nicht ausschliesslich Azoxybenzol, sondern zugleich Nitrobenzol liefern; man könnte in diesem Nitrobenzol ein durch Hydroxylionen erzeugtes Umlagerungsproduct des zunächst auftretenden Holoxydes $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ erblicken — und zwar um so mehr, als nach den bisherigen Erfahrungen die Entstehung von Nitrobenzol aus Phenylhydroxylamin an die Gegenwart alkalischer Agentien geknüpft zu sein scheint. Ich persönlich neige dieser (zum mindestens unnöthigen) Anschauungsweise nicht zu; ich bin vielmehr überzeugt, dass auch bei Anwesenheit eines Alkalis zunächst Nitrosobenzol erzeugt wird, welches dann — eben in Folge

¹⁾ Diese Berichte 30, 1669. Eine ähnliche Ansicht vertritt Bach, siehe Bodländer: »Ueber langsame Verbrennung«, Stuttgart 1899, S. 478.

der Hydroxylionen — eine weitere Oxydation zu Nitrobenzol erfährt, zum Theil durch das Wasserstoffsperoxyd, zum Theil durch den Luftsauerstoff. Die experimentellen Grundlagen dieser Ansicht sind im folgenden Abschnitt enthalten.

Oxydation alkalischer, wässriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft.

Der Zusatz von Alkalien beeinflusst sowohl den qualitativen Verlauf wie die Geschwindigkeit des Oxydationsprocesses: während in neutraler Lösung im Wesentlichen nur Azoxybenzol entsteht, ist dasselbe — sobald Luft und Alkalien zusammenwirken — von nicht unbedeutlichen Mengen Nitrobenzol begleitet; ferner ist Wasserstoffsperoxyd in letzterem Fall garnicht oder doch nur spurenweise auffindbar und endlich wird die Geschwindigkeit der Reaction durch die (zum Theil wohl katalytisch¹⁾ wirksamen) Hydroxylionen in sehr auffallender Weise gesteigert. Die gleiche Menge Phenylhydroxylamin, die — in reinem Wasser befindlich — tagelanges Luftdurchleiten zur vollständigen Oxydation erfordert, wird in alkalischer Lösung in ebensoviel Stunden oder in noch kürzerer Zeit bis auf die letzte Spur zerstört.

Zur Illustration des Einflusses der Hydroxylionen auf den Oxydationsverlauf seien zwei Versuche angeführt: 10 g Phenylhydroxylamin waren, in 100 ccm sechsprocentiger Natronlauge suspendirt, nach anderthalbstündigem Luftdurchleiten²⁾ total oxydirt und zwar zu einem Gemisch von 7.2 g Azoxybenzol³⁾ und 2.1 g Nitrobenzol³⁾; nebenher liessen sich Spuren von *p*-Amidophenol, ganz geringe Mengen saurer Substanzen (0.02 — 0.04 g) und ein wenig Harz constatiren. Wasserstoffsperoxyd fand sich zum Schluss des Versuchs nicht vor.

In einem anderen Fall, in welchem die gleiche Menge der Hydroxylaminbase bei Gegenwart von 100 ccm zehnprocentigen Natrons nach zweistündigem Luftdurchleiten²⁾ vollständig oxydirt war, traten als Reactionproducte auf: 5.9 g Azoxybenzol³⁾, 2.25 g Nitrobenzol³⁾, 0.07 g Anilin, Spuren von *p*-Amidophenol und von Wasserstoffsperoxyd.

Die Abweichungen der in alkalischer Flüssigkeit stattfindenden Oxydation von der in neutraler Lösung bewirkten werden sofort verständlich, wenn man einige weitere, gemeinsam mit Hrn. Friedrich Brady ausgeführte Versuche berücksichtigt, welche sich auf die Oxydation von Phenylhydroxylamin und von Nitrosobenzol durch Wasserstoffsperoxyd — sowohl bei Gegenwart als bei Abwesenheit von Alkalien — beziehen:

¹⁾ Vergl. die Fussnote Nr. 2 auf S. 119.

²⁾ Vielleicht schon früher; es wurde nicht eber geprüft.

³⁾ Diese Zahlen haben nur approximative Bedeutung, da die Mischung von Azoxy- und Nitro-Benzol nur annähernd getrennt werden kann.

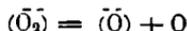
Eine genau neutralisirte verdünnte Lösung des Superoxydes reagirt äusserst langsam mit Phenylhydroxylamin; 5 g des Letzteren, welche in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von 70 ccm 1.29-procentigen Peroxyds überlassen wurden, zeigten sich erst nach mehr als drei Monaten vollständig zersetzt. Als nahezu einziges¹⁾ Reactionsproduct entstand Azoxybenzol; neben ihm unerhebliche Mengen Anilin (etwa 0.07 g), ungefähr ebensoviel einer sauren Substanz, ferner Spuren von Nitrobenzol und *p*-Amidophenol.

Hydroxylionen erhöhen — wie bei der Luftoxydation — auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit²⁾ in ausserordentlichem Grade. 5 g Phenylhydroxylamin, unter sorgfältigem Luftabschluss der Wirkung von 250 ccm 3.6-procentigen Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von 25 ccm $\frac{2}{1}$ -normaler Natronlauge ausgesetzt, zeigten sich nach 24 Stunden (vielleicht schon früher) vollständig zu Azoxybenzol (2.7 g) und zu Nitrobenzol (1.6 g) oxydirt³⁾, neben welchen sich minimale Quantitäten Anilin und *p*-Amidodiphenylamin durch Farbreactionen nachweisen liessen. Ein Parallelversuch, bei welchem die Lauge durch das gleiche Volumen destillirten Wassers ersetzt war, ergab, dass das Phenylhydroxylamin bei Abwesenheit von Hydroxylionen noch nach etwa zwei Wochen grossentheils unzerstört war.

Wie man sieht, wirkt das Natron nicht nur beschleunigend ein, sondern es hat auch die Bildung beträchtlicher Mengen von Nitrobenzol zur Folge. Diese specifische Alkaliwirkung wird durch weitere Versuche über die Einwirkung von neutralem und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Nitrosobenzol aufgeklärt; das Letztere wird nämlich bei Anwesenheit von Hydroxylionen durch Peroxyd⁴⁾ — obwohl es nur suspendirt ist — ziemlich rasch in Nitrobenzol verwandelt,

¹⁾ Neben dem krystallisirten Azoxybenzol (Schmp. 36°) fand sich ein Oel, vermuthlich ebenfalls Azoxybenzol, welches mit einer geringen, das Erstarren verhindernden Verunreinigung behaftet war. Die Spuren Nitrobenzol sind ohne Zweifel auf nicht hinreichenden Luftabschluss zurückzuführen.

²⁾ Die Ursache dieser Erscheinung mag theils katalytisch sein, theils aber in dem leichten Zerfall



bestehen, welchen die in einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung vielleicht anzunehmenden Anionen erleiden.

³⁾ Siehe Note 3, S. 118.

⁴⁾ Es ist hier stets nur von käuflichem, verdünntem (höchstens 3.6-procentigem) die Rede. Erheblich concentrirteres (z. B. von 20 pCt.) oxydirt Nitrosobenzol bei vieltägigem Schütteln auch ohne Anwesenheit von Alkalien zu Nitrobenzol.

Alle hier und im Text erwähnten Versuche wurden bei Zimmertemperatur angestellt.

während eine Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen in neutraler Flüssigkeit — wenn überhaupt — dann nur äusserst langsam stattfindet. Es sei beispielweise angeführt, dass 2 g feingepulvertes Nitrosobenzol durch 60 ccm 3.6-procentigen Wasserstoffsperoxyds und 5 ccm $\frac{2}{1}$ -normaler Natronlauge nach 30-stündigem¹⁾ Schütteln auf der Maschine vollständig zu Nitrobenzol oxydirt waren²⁾, während sich die nämliche Quantität Nitrosobenzol bei einem gleichartig, aber ohne Lauge durchgeführten Controllversuch in derselben Zeit anscheinend überhaupt nicht verändert hatte; dass das Natron allein unter gleichen Bedingungen und während der gleichen Einwirkungsdauer aus Nitrosobenzol kein Nitrobenzol erzeugt, lehrte ein dritter, unter Luftabschluss ausgeführter Parallelversuch.

In gleichem Sinn wirkt der Zusatz von Natron auch auf die Luft-Oxydation des Nitrosobenzols; eine Lösung des Letzteren in wasserhaltigem Pyridin verwandelte sich, als man Luft durchleitete, nur bei Gegenwart von Alkalien in Nitrobenzol.

Das Ergebniss aller dieser Versuche (beschleunigende und in der Erzeugung von Nitrobenzol bestehende Wirkung der Alkalien bei der Oxydation des Phenylhydroxylamins und des Nitrosobenzols durch Wasserstoffperoxyd) giebt vollständigen Aufschluss über die früher erörterte Thatsache, dass die Luftoxydation des Phenylhydroxylamins, bei Gegenwart von Hydroxylionen stattfindend, neben dem Azoxybenzol auch Nitrobenzol, dagegen fast gar kein Wasserstoffsperoxyd ergiebt.

Ohne Zweifel wird Phenylhydroxylamin nicht nur in neutraler, sondern auch in alkalischer Lösung zunächst im Sinne der Gleichung



unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd zu Nitrosobenzol oxydirt; während aber das Letztere bei Abwesenheit von Lauge während der Dauer des Versuchs keine weitergehende Oxydation erfährt, sondern sich lediglich mit noch unverändertem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt, wird bei Gegenwart von Hydroxylionen ein Theil des Nitrosobenzols, bevor er zur Einwirkung auf das Phenylhydroxylamin gelangt, durch das miterzeugte Wasserstoffsperoxyd (ein wenig auch durch den Luftsauerstoff) in Nitrobenzol übergeführt. Das bereits gebildete Wasserstoffsperoxyd verschwindet wieder, weil es theils zur Oxydation des Phenylhydroxylamins selbst (s. oben), theils zu derjenigen des Nitrosobenzols verbraucht wird.

Findet die Luftoxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen unter Mitbetheiligung von Hydroxylionen statt, so wird dieselbe — wie

¹⁾ Siehe Note 2, S. 118.

²⁾ Eine Suspension von fein gepulvertem Nitrosobenzol in 3.5-procentigem neutralem Wasserstoffsperoxyd entwickelt bei Zusatz von Natronlauge fast momentan Nitrobenzolgeruch.

sich aus dem Vorgehenden ergibt — nicht allein durch den freien Sauerstoff, sondern auch durch denjenigen des Wasserstoffsperoxyds bewirkt, welches erst im Verlauf des Oxydationsprocesses entsteht.

Meine Versuche gestatten nicht, zwischen den oben erörterten Hypothesen von Traube und Engler-Wild eine Entscheidung zu treffen; mir scheint, dass beide ihre Berechtigung haben und bald die eine, bald die andere mit Vortheil herangezogen werden kann. Sowohl mit Traube's wie mit Engler's Anschauung ist eine weitere, bei Luftydation wässriger β -Arylhydroxylaminlösungen häufiger beobachtete Thatsache vereinbar: das Auftreten geringer Mengen von Arylaminen, welche das Hauptproduct — die Azoxy- bezw. Nitroso-Verbindung — begleiten. So entsteht aus Meta¹⁾ und Para²⁾-Tolylhydroxylamin Meta- resp. Para-Toluidin, aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin³⁾ *p*-Chloranilin, aus Mesitylhydroxylamin⁴⁾ Mesidin, aus 1.3-Xylyl-2-hydroxylamin das entsprechende Xylidin. Das Entstehen dieser Reductionsproducte⁵⁾ kann sowohl der Wirkung der von Traube supponirten Wasserstoffatome als derjenigen des Wasserstoffsperoxyds zugeschrieben werden.

Gleichviel, ob die Luftydation der β -Arylhydroxylamine im Sinne Traube's oder Engler's verläuft — aus den in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen geht meines Erachtens das Eine hervor, dass das wirkende Agens Sauerstoffmoleküle, nicht aber Sauerstoffatome sind.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass auch eine trockne, benzolische Lösung von β -Phenylhydroxylamin (5 g) bei 60—70-stündigem Durchleiten von Sauerstoff zu Azoxybenzol oxydirt wird, neben welchem nur geringe Harzmengen und ganz unerhebliche Quantitäten Wasserstoffsperoxyd entstehen; Nitrobenzol ist in diesem Falle ebensowenig zu constatiren wie bei der Luftydation wässriger, neutraler Phenylhydroxylaminlösungen. Ueber die Ursache des Nichtauftretens irgendwie wesentlicher Mengen von Wasserstoffperoxyd kann ich keine Auskunft geben; vielleicht, dass eine benzolische Lösung des Letzteren das Phenylhydroxylamin rascher oxydirt, als eine wässrige.

Meine Vermuthung, dass sich viele organische Körper gleich den substituirtten Hydroxylaminen bei der Luftydation als sauerstoffactivirende Stoffe erweisen würden, wenn man nur dem eventuellen Auftreten von Wasserstoffperoxyd die nöthige Aufmerksamkeit schenkt,

¹⁾ Ter-Sarkissjan, Dissert. p. 69.

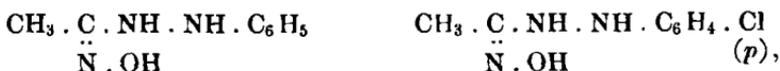
²⁾ L'Orsa, Dissert. p. 32.

³⁾ Dewas, Dissert. (im Druck).

⁴⁾ Rising (Ungedruckte Dissert.).

⁵⁾ Aus Phenylhydroxylamin selbst wurde bei der Luftydation nur in einem von 4 Fällen Anilin (in sehr geringer Menge) erhalten.

ist durch eine nach Niederschrift dieser Abhandlung¹⁾ in meinen Besitz gelangte Broschüre bestätigt worden, in welcher Hr. W. Manchot nachweist, dass verschiedene Phenole und Hydrazokörper durch Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd oxydirt werden. Ich kann aus einer noch unveröffentlichten, gemeinsam mit Hrn. Jacob Grob ausgeführten Untersuchung²⁾ eine gleichartige Beobachtung anführen: die »gemischten« Hydrazokörper,



verwandeln sich beim Schütteln mit Luft in die entsprechenden Azokörper; in beiden Fällen entsteht zugleich Wasserstoffsperoxyd — nur sehr wenig, da dasselbe grösstentheils zur Oxydation noch unveränderter Hydrazomoleküle in Anspruch genommen wird.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

12. J. W. Brühl: Antwort an Hrn. Hantzsch.

(Eingegangen am 18. December.)

Anlässlich einer Controverse über die Structur der sogenannten Nitrosoalkylurethane hat Hr. Hantzsch³⁾ einen allgemeinen Angriff gegen die spectrochemische Methode der Constitutionsbestimmung gerichtet. Er sucht den Anschein zu erwecken, als ob die Resultate der optischen Methode mit den Ergebnissen der chemischen Forschung in principiell, unlösbarem Widerspruche ständen. Sehen wir uns einmal diese Behauptungen etwas näher an.

Zunächst erklärt Hr. Hantzsch, dass die Producte aus Imidokörpern und salpetriger Säure allgemein als Nitrosoverbindungen gelten. Schon das ist notorisch nicht richtig. Denn die Verbindungen vom Typus des sogenannten Nitrosoacetanilids werden seit geraumer Zeit für diazoartige Gebilde gehalten. In Bezug auf die sogenannten Nitrosoalkylurethane bin ich auf Grund der optischen Eigenschaften zu der nämlichen Ansicht gekommen. Dass aber die chemische Beschaffenheit dieser Körper mit der Annahme einer diazoartigen Constitution nicht vereinbar sei, ist gänzlich unbegründet und das gerade Gegentheil zutreffend.

¹⁾ Ueber freiwillige Oxydation. Beiträge zur Kenntniss der Antoxydation und Sauerstoffactivirung von Dr. W. Manchot. Leipzig, Veit & Co. 1900.

²⁾ Ueber Acetylamidrazon und Hydrazone aliphatischer Nitroverbindungen. Dissertation von J. Grob. Zürich 1899.

³⁾ Diese Berichte 32, 3148 (1899).