

Datum	50 ccm Presssaft eingetragen in ccm	gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		20	44	68
17. XI. 99	200 Sprit) Alkoholfällung in Wasser	0.09	0.13	0.26
	600 Sprit) gelöst und filtrirt	0.22	0.43	0.58
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz .	0.47	0.83	1.10

Fractionirtcs Ausfällen durch Alkohol

ist bisher erfolglos versucht worden. Je 50 ccm Presssaft wurden in 100 bezw. 200 ccm absoluten Alkohol eingetragen, die entstandenen Fällungen, welche schwache Gährkraft besaßen, abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit 500 bezw. 400 ccm absolutem Alkohol versetzt; hierdurch kamen nur äusserst geringe Mengen eines Niederschlages zur Abscheidung, in welchem keine Gährwirkung mehr nachzuweisen war.

Nachschrift. Im letzten Heft des Centralbl. f. Bacteriologie, II. Abth., 6 (1900), 11, Anm. 1, äussert Hr. M. W. Beyerinck in Delft: »Mit Verwunderung sehe ich aus der Literatur, dass Hr. E. Buchner noch immer die unhaltbare Meinung vertheidigt, dass es sich (bei der alkoholischen Gährung) um eine Enzymwirkung handelte. Zunächst wird wohl Hr. Beyerinck sein Anrecht auf »Verwunderung« beweisen müssen, nachdem sich die auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899 anwesenden Pflanzenphysiologen unter dem Vorsitz W. Pfeffer's zu Gunsten der Enzymtheorie ausgesprochen haben.

35. Eugen Bamberger und Friedr. Brady: Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine.

(Eing. am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die unlängst¹⁾ erschienene Notiz von Jul. Schmidt: »Ueber die Reduction des Nitrobenzols mit Natrium«, in welcher der Verfasser ein Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins beschreibt, veranlasst uns, aus den im hiesigen Laboratorium ausgeführten, bisher unveröffentlichten Untersuchungen über aromatische Hydroxylaminbasen Einiges zur Mittheilung zu bringen.

Phenylhydroxylamin zeigt neben seinen basischen auch saure Eigenschaften; man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen, wenn man das Präparat unter *peinlichstem Luftabschluss* in nicht zu verdünnte Natronlauge einträgt; es wird alsdann völlig klar und in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2911. ²⁾ Näheres in seiner Dissertation.

sehr viel reichlicherer Menge als von reinem Wasser aufgenommen. Derartige Lösungen erleiden allmählich eine unten näher zu besprechende Veränderung.

Nach Versuchen, welche vor einigen Jahren mit Hrn. Tschirner ausgeführt wurden und in dessen Dissertation genauer beschrieben sind, lässt sich das Mononatriumsalz in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers zur Abscheidung bringen, wenn man die ätherische Phenylhydroxylaminlösung kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Wirkung des Alkalimetalls überlässt; eine Dinatriumverbindung konnte nicht erhalten werden.

$C_6H_5NH.ONa$. Ber. Na 17.57. Gef. Na 18.07.

Unter analogen Versuchsbedingungen stellte Hr. Dewas²⁾ das Mononatrium-*p*-Chlorphenylhydroxylamin dar.

$C_6H_4Cl.NH.ONa$. Ber. Na 13.11. Gef. Na 13.89.

Trägt man diese Metallverbindungen in Wasser ein, so beobachtet man die nämlichen Erscheinungen, wie beim Zusammenbringen von Arylhydroxylaminen mit Aetzlaugen.

Die Wechselwirkung zwischen letzteren beiden Substanzen nimmt einen verschiedenen Verlauf, je nachdem sie sich bei Abwesenheit oder bei Gegenwart von Luft vollzieht, und je nachdem Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel Verwendung findet.

Die

Einwirkung luftfreier, wässriger Natronlauge auf Phenylhydroxylamin

besteht in einer correlativen Oxydation und Reduction. Der Process erfolgt fast quantitativ im Sinne der Gleichung¹⁾:



Aus 6 g Phenylhydroxylamin und 160 ccm 5-procentigen Natrons, welche mehr als ein halbes Jahr mit einander in Berührung waren, wurden beispielsweise 3.5 g Azoxybenzol und 1.5 g Anilin erhalten, während sich 3.63 g bzw. 1.7 g berechnen. Hält man die Luft vollständig fern, so entsteht keine Spur Nitrobenzol; der von uns benutzte Apparat gestattete den absoluten Sauerstoffausschluss für unbegrenzte Reaktionsdauer.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wächst rasch mit der Concentration der Lauge; während ein mit obigem identischer Ansatz nach 3 $\frac{1}{2}$ -monatlichem Stehen noch erhebliche Quantitäten unveränderten

¹⁾ Vgl. auch Blaskopf's Dissertation, Wien 1895. Beim Arbeiten mit Arylhydroxylaminen und auch mit Nitrosokörpern begegnet man den Azoxyverbindungen auf Schritt und Tritt. Ich bin durch langjährige Beschäftigung mit diesem Gegenstand zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Azoxykörper stets secundär — nämlich durch Wechselwirkung des Hydroxylamins mit dem Nitrosoaryl — erzeugt werden.

Phenylhydroxylamins aufwies, waren 6 g des Letzteren nach 21-tägigem Stehen vollständig zerstört, als dieselbe Menge Aetznatron in Form einer 25-procentigen Lösung zur Einwirkung gelangte.

Auch die absolute Menge des Alkalis beschleunigt die Reaction; 5.3 g Phenylhydroxylamin zeigten sich nach viertägiger, unter Sauerstoffabschluss durchgeführter Behandlung mit 100 ccm 25-procentigen Natrons bis auf die letzte Spur umgewandelt. Neben 2.65 g Azoxybenzol und 1.25 g Anilin fanden sich in Spuren vor: *p*-Amidophenol, saure Substanzen, Wasserstoffsperoxyd und Nitrobenzol; letztere beiden offenbar in Folge ungenügenden Luftabschlusses (vgl. die kürzlich¹⁾ in dieser Zeitschrift erschienene Mittheilung).

Zwei in Orthostellung zur Hydroxylamingruppe befindliche Methylradicale wirken auf die Beständigkeit des Moleküls gegenüber dem Angriff der Alkalien in günstigem Sinne ein: 5 g 1.3-Dimethyl-2-phenylhydroxylamin zeigten sich nach 14-tägiger, unter Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführter Behandlung mit 120 ccm 25-procentigen Natrons fast unverändert, obwohl sie etwa 90 Stunden lang auf der Maschine durchgeschüttelt wurden. (Tritt die Luft hinzu, so erfolgt ziemlich rasche Oxydation zu Nitrosoxylo¹l, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO \cdot CH_3$.)

Anders — nämlich zur Hauptsache im Sinne eines reinen Oxydationsprocesses — verläuft

Die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Phenylhydroxylamin bei Luftzutritt.

Sie führt im Wesentlichen zur Bildung von Azoxybenzol und Nitrobenzol. Näheres findet sich in einer kürzlich erschienenen Mittheilung¹⁾. Man beachte den enormen Unterschied in der Geschwindigkeit der bei Luftabschluss und bei Luftzutritt vor sich gehenden Reactionen; dort handelt es sich um Monate, hier um Stunden. Wässrige Phenylhydroxylaminlösung absorbiert bei Gegenwart von Hydroxylionen den Sauerstoff so rasch²⁾, dass dieselbe sicherlich für gasanalytische Zwecke Verwendung finden könnte.

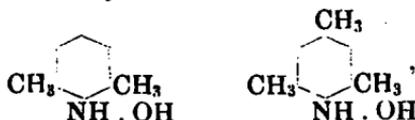
Ob man verdünnte oder concentrirte Lauge anwendet, ob man den Sauerstoff ausschliesst oder nicht — Azoxybenzol entsteht auf alle Fälle; dasselbe ist aber zweifellos secundärer Natur, durch Ein-

¹⁾ Diese Berichte 33, 113. Dort ist auch die Ursache der von den Hydroxylionen ausgehenden Reactionsbeeinflussung erörtert.

²⁾ Sobald man Aetzlauge zu einer wässrigen Phenylhydroxylaminlösung bei Luftgegenwart hinzufügt, bildet sich eine nach Nitrobenzol riechende Emulsion.

wirkung primär erzeugten Nitrosobenzols auf noch unverändertes Ausgangsmaterial erzeugt; bei der Zersetzung des *p*-Tolylhydroxylamins durch Natron konnte die Entstehung des Nitrosotoluols direct nachgewiesen werden¹⁾.

Die zwei orthodimethylirten Basen



von welchen die Erstere nur in sehr geringem Betrage und langsam, die Letztere überhaupt nicht durch das zugehörige Nitrosoaryl in die correspondirende Azoxyverbindung umgewandelt wird, bilden bei der Behandlung mit Natron und Luft gar keine Azoxykörper, sondern an ihrer Stelle Nitrosoxytol bezw. Nitrosomesitylen.

Obige Gleichung ist sicherlich in folgende Partialgleichungen aufzulösen:

- a) $2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 b) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Der zuvor erörterten Alkaliwirkung unterliegen alle bisher untersuchten *p*-Arylhydroxylamine²⁾; Näheres findet man in den Inauguraldissertationen der HHrn. Blaskopf, L'Orsa, Stiegelmann, Ter-Sarkissjan, Feilmann, Dewas (1896—1899).

Die Einwirkung äthylalkoholischen Kalis auf Phenylhydroxylamin

führt im Sinne der Gleichung



zur Bildung von Azobenzol; statt der berechneten 4.17 g fanden sich 3.9 g vor, nachdem 5 g Phenylhydroxylamin 10 Tage lang in 120 ccm 10-procentigen alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre verweilt hatten.

Methylalkoholisches Kali wirkt in gleicher Weise wie äthylalkoholisches auf Phenylhydroxylamin ein; nur waren in diesem Fall neben Azobenzol saure Substanzen, Nitrobenzol und Anilin — alle drei nur in Spuren — constatirbar.

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

¹⁾ L'Orsa, Dissert. p. 34.

²⁾ Dass die diorthomethylirten gegen luftfreie Lauge auffallend beständig sind, ist bereits erwähnt.