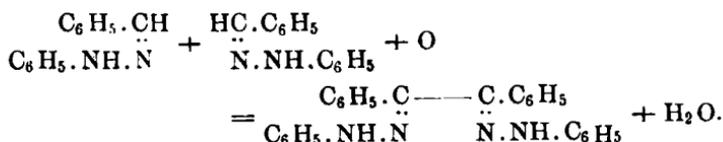


## 365. Heinrich Biltz: Oxydation mit Luftsauerstoff.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Dass bei langsamen, durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Wasser bewirkten Oxydationen Wasserstoffsperoxyd als Nebenproduct entsteht, ist in einer Reihe von Beispielen durch verschiedene Forscher — zuerst von Schönbein<sup>1)</sup> — nachgewiesen worden. Schönbein fand, dass bei der Oxydation, die Blei als Amalgam beim Schütteln mit Luft und Wasser erleidet, äquivalente Mengen von Bleioxyd und Wasserstoffsperoxyd entstehen. Die Zahl von Beispielen, die eine quantitative Verfolgung zulassen, ist seitdem vermehrt worden, ist aber auch jetzt noch recht beschränkt, worauf erst vor Kurzem Manchot<sup>2)</sup> in einer vortrefflichen Experimentalstudie über diese Erscheinung hinwies. Namentlich fehlte es an Beispielen aus der organischen Chemie. Bamberger<sup>3)</sup> zeigte mit Frl. Baum, dass sich bei der Luftoxydation wässriger Lösungen von Arylhydroxylaminen äquivalente Mengen von Nitrosoaryl und Wasserstoffsperoxyd bilden; zu entsprechenden Resultaten kam Manchot<sup>2)</sup> beim Oxanthranol und ähnlichen Hydrochinonen, ferner bei einigen Hydrazokörpern. Ich möchte im Folgenden ein weiteres Beispiel anreihen, das sich ebenfalls einer quantitativen Bearbeitung zugänglich erwies, nämlich die Oxydation des Dibrom-*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazons mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Den experimentellen Theil dieser Untersuchung hat Hr. cand. phil. Apotheker Amme mit Geschick und grosser Ausdauer erledigt.

Im vergangenen Jahre hatte ich<sup>4)</sup> gezeigt, dass sich viele Aldehydphenylhydrazone in einer alkalischen, wässrig-alkoholischen Lösung beim Durchleiten von Luft unter Abgabe des der Aldehydgruppe eigenen Wasserstoffatoms und Zusammentritt zweier solcher Reste zu Osazonen oxydiren, z. B.



Engler<sup>5)</sup> wies vor Kurzem darauf hin, dass vermuthlich auch bei diesen Oxydationen sich nebenher Wasserstoffsperoxyd bilden

<sup>1)</sup> Ch. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **93**, 60 (1864).

<sup>2)</sup> W. Manchot, Ueber freiwillige Oxydation. Leipzig, Veit & Comp. 1900.

<sup>3)</sup> E. Bamberger, diese Berichte **33**, 113 (1900).

<sup>4)</sup> H. Biltz, Ann. d. Chem. **305**, 165; **308**, 1 (1900).

<sup>5)</sup> C. Engler, diese Berichte **33**, 1107 (1900).

würde; doch war es mir bei den bisher von mir veröffentlichten Fällen nie gelungen, Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen; offenbar, weil dieses unter den herrschenden Versuchsbedingungen weiter auf die vorhandenen Stoffe einwirkte.

Mehr Aussicht auf Erfolg schien die Untersuchung solcher Oxydationen zu bieten, die bei Zimmertemperatur durchgeführt werden können, also von Oxyaldehydphenylhydrazonen, deren Alkalisalze in verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Zwar gelang es bei der Oxydation des Vanillinphenylhydrazons nicht, auch nur Spuren Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen. Im 3.5-Dibrom-4-oxylbenz-1-aldehyd wurde schliesslich ein Aldehyd gefunden, bei dem sich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd deutlich nachweisen und quantitativ verfolgen liess.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 2 g Dibrom-*p*-oxybenzaldehydphenylhydrazon mit 3 g Kaliumhydroxyd in 50 g Alkohol und 30 g Wasser gelöst wurden. Durch die gelbliche Lösung wurde bei Zimmertemperatur während etwa 4 Stdn. ein Luftstrom gesaugt, der durch Waschen mit starker Natriumhydroxydlösung von der Hauptmenge Kohlenstoffdioxyl befreit war. Bei einigen Versuchen wurden grössere Mengen Hydrazon und dann auch entsprechend grössere Mengen der anderen Substanzen angewandt. Die oxydirte Lösung wurde auf etwa 400 ccm mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure vorsichtig schwach angesäuert; dann wurde reichlich Natriumacetatlösung zugefügt. Nach etwa einer Stunde wurde das ausgefallene, fast rein weisse Tetrabromdioxylbenzilosazon abfiltrirt, ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol völlig gereinigt. Es stellte ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das in warmem Eisessig und Alkohol löslich ist, in Ligroin, Chloroform, Benzol, Wasser sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 206°.

$C_{26}H_{20}N_4Br_4O_2$ . Ber. N 7.6, Br 43.3.

Gef. » 7.7, » 43.2, 43.4.

Die Molekelgrösse wurde nach der Gefriermethode mit Naphtalin als Lösungsmittel bestimmt. Es wurden gefunden 618, 612, 643; berechnet 738.

Die Mutterlauge, aus der das Rohosazon gefällt war, wurde auf 1000 ccm aufgefüllt und mit den üblichen Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd geprüft, so mit Chromsäure-Aether, mit Titansäure-Schwefelsäure, mit Böttger's<sup>1)</sup> Reagens (Jodcadmiumstärkekleister und Ferrosulfat), mit Denigès's<sup>2)</sup> Reagens (1 qcm 10-procentiger Ammoniummolybdatlösung, 1 qcm concentrirter Schwefelsäure mit einer Probe der zu prüfenden Lösung versetzt gab intensive Gelbfärbung), mit *m*-Phenylen-

<sup>1)</sup> R. Böttger, Pharm. Centralhalle (N. F.) 17, 432 (1896).

<sup>2)</sup> G. Denigès, *ibid.* S. 434.

diaminchlorhydrat in salzsaurer Lösung (carmin- bis dunkel-rothe Färbung). Alle diese Reactionen erwiesen mit Sicherheit das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd.

Quantitativ wurde das Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung titrirt, wozu allerdings einige Uebung erforderlich war. Zur Controlle wurde in einer Reihe von Versuchen ausserdem noch das sich auf Zusatz von Kaliumjodidlösung und Schwefelsäure langsam ausscheidende Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrirt<sup>1)</sup>. Beide Methoden ergaben gleiche Werthe. Zur weiteren Sicherstellung der Resultate wurden einige Titrationsen mit der Titansäure-Schwefelsäure-Reaction verfolgt: nach Zusatz der in einigen Versuchen ermittelten Menge Permanganatlösung trat die Wasserstoffsperoxydreaction nicht mehr ein, während sie mit mehr oder weniger starker Deutlichkeit zu erkennen war, wenn weniger Permanganatlösung verwandt wurde.

Nach dieser Methode wurde in einer ersten Serie von Versuchen festgestellt, dass sich äquivalente Mengen Osazon (umkrystallisirt) und Wasserstoffsperoxyd bilden. In der folgenden Tabelle ist unter »Osazonsauerstoff« und »Wasserstoffsperoxydsauerstoff« die Menge Sauerstoff in Gramm verstanden, die sich aus den Mengen gefundenen Osazons und Wasserstoffsperoxyds als zu ihrer Bildung nöthig berechneten.

| Hydrazon<br>g | Osazon<br>g | Osazon-<br>sauerstoff | Wasserstoff-<br>speroxyd | Wasserstoff-<br>speroxyd-<br>sauerstoff |
|---------------|-------------|-----------------------|--------------------------|---|
| 4             | 2.7         | <b>0.058</b>          | 0.122                    | <b>0.058</b>                            |
| 2             | 1.2         | <b>0.026</b>          | 0.069                    | <b>0.033</b>                            |
| 4             | 2.6         | <b>0.056</b>          | 0.122                    | <b>0.058</b>                            |
| 10            | 7.0         | <b>0.151</b>          | 0.352                    | <b>0.168</b>                            |

In einer zweiten Folge von Versuchen wurde auch die Menge Luftsauerstoff quantitativ bestimmt, die bei der Oxydation verbraucht wurde; es zeigte sich, dass sie gleich der Summe von Osazonsauerstoff und Wasserstoffsperoxydsauerstoff war. Bei diesen Versuchen wurde ein etwa 300 qcm fassendes Kölbchen benutzt, an das seitlich am Halse ein nur wenig schräg nach unten geneigtes, 1 cm weites Röhrchen angeschmolzen war. In den Kolben selbst kamen die gewogenen Mengen Hydrazon, Wasser und Alkohol, in das oben erwähnte Röhrchen die nöthige Menge Kaliumhydroxyd. Das Kölbchen war durch einen aufgeschliffenen Stopfen verschlossen, durch den ein enges Glasröhrchen führte, welches durch einen

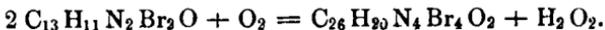
<sup>1)</sup> H. Thoms, Archiv der Pharmacie 225, 341 (1887).

langen, engen Gummischlauch mit einer Hempel'schen Gasbürette verbunden war.

Beim Versuche war das Kölbchen auf dem Wackeltische einer v. Recklinghausen'schen Schüttelmaschine<sup>1)</sup> befestigt. Zunächst wurde geschüttelt, bis das Sperrwasser in der Bürette zur Ruhe gekommen war. Dann wurde das Kaliumhydroxyd zu der Mischung im Kölbchen geschüttet, und die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Dabei begann die Reaction: Sauerstoff wurde verbraucht und die Mischung im Kölbchen färbte sich etwas dunkler. Durch regelmässige Ablesungen des Niveaus, das in beiden Schenkeln der Hempel'schen Bürette stets ungefähr gleich hoch erhalten wurde, konnte der Verlauf der Oxydation annähernd verfolgt werden; in den ersten zehn Minuten war die Volumenabnahme des Luftquantums nur mittelschnell<sup>2)</sup> dann nahm die Geschwindigkeit zu und wurde nach Absorption von etwa zwei Dritteln des überhaupt zu verbrauchenden Sauerstoffs wieder langsamer, bis nach etwa vier Stunden überhaupt keine Oxydation mehr vor sich ging. Die Versuche wurden in einem besonderen Raume von recht constanter Temperatur vorgenommen. Diese wurde abgelesen, ebenso der Barometerstand, und mit beider Hülfe wurde aus dem absorbirten Sauerstoffvolumen das Gewicht berechnet (= »verbrauchter Luft-sauerstoff«). Die Lösung im Kolben wurde ebenso wie bei der ersten Versuchsreihe auf Osazon und Wasserstoffsuperoxyd quantitativ verarbeitet.

| Hydrazon<br>g | Osazon<br>g | Osazon-<br>sauerstoff | Wasserstoff-<br>superoxyd | Wasserstoff-<br>superoxyd-<br>sauerstoff | Summe von<br>Osazon- und<br>Wasserstoff-<br>superoxyd-<br>Sauerstoff | Ver-<br>braucher<br>Luft-<br>sauerstoff |
|---------------|-------------|-----------------------|---------------------------|--|--|---|
| 2             | 1.1         | 0.024                 | 0.061                     | 0.029                                    | <b>0.053</b>   | <b>0.053</b>                            |
| 2             | 1.1         | 0.024                 | 0.047                     | 0.023                                    | <b>0.047</b>   | <b>0.050</b>                            |
| 2.5           | 1.1         | 0.024                 | 0.047                     | 0.023                                    | <b>0.047</b>   | <b>0.058</b>                            |
| 2             | 1.1         | 0.024                 | 0.058                     | 0.027                                    | <b>0.051</b>   | <b>0.051</b>                            |

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass die Oxydation des Dibrom-*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazons nach folgender Gleichung verläuft:



<sup>1)</sup> M. v. Recklinghausen, diese Berichte 29, 2372 (1896).

<sup>2)</sup> Die geringere Volumenzunahme beim Anfang des Versuchs ist vielleicht wesentlich durch die mit der Auflösung des Kaliumhydroxyds verbundene Wärmeentwicklung bedingt.

Hr. Amme und ich beabsichtigen, diese Oxydationen von Aldehydhydrazonen weiterhin zu untersuchen, falls noch andere Fälle eine quantitative Verfolgung zulassen; ein Eingriff in das Manchot'sche Arbeitsgebiet soll selbstverständlich vermieden werden.

Als Ausgangsmaterial wurde bei den Versuchen ein *p*-Oxybenzaldehyd verwandt, den wir in reichlicher Menge der Liebenswürdigkeit der Leipziger Firma Schimmel & Co. verdanken.

Kiel, Universitätslaboratorium.

### 366. Heinrich Walbaum: Ueber das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüthen.

(Eingegangen am 23. Juli.)

In einer am 20. Juni d. J. bei der Redaction dieser Berichte <sup>1)</sup> eingegangenen Mittheilung hatte ich darauf hingewiesen, dass bei der Extraction trockner Rosenblätter Phenyläthylalkohol erhalten wird, und dass dieser Alkohol auch im normalen Rosenöl in kleiner Menge vorkommt.

Getrocknete Rosenblätter werden in der Parfümerie vielfach gebraucht, und obwohl dieselben, was ja natürlich ist, einen vom Rosenöl abweichenden Geruch besitzen, so ist ihnen doch noch ein ganz charakteristisches und kräftiges Rosenaroma eigenthümlich. Auch bei der fabrikmässigen Darstellung des deutschen Rosenöls, welche von der Firma Schimmel & Co. zuerst in Deutschland eingeführt worden ist und seitdem von ihr in grossem Umfange betrieben wird, wurde schon seit Jahren beobachtet, dass der mit Wasserdampf ausdestillirte Rosenbrei immer noch einen von Rosenöl verschiedenen, aber doch noch an Rosen erinnernden Geruch behielt. Es gelang auch, diesem Rosenrückstande durch Ausschütteln mit Aether einen Körper zu entziehen, der ein schweres Oel darstellte und, wie Vorversuche lehrten, der Benzolreihe angehörte.

Diese Erscheinungen forderten zum näheren Studium auf <sup>2)</sup>.

Ogleich nun die Untersuchungen in dem Umfange, wie beabsichtigt war, noch nicht zu Ende geführt sind, so scheint es doch geboten, die erhaltenen Befunde schon jetzt mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33 (1900), 1903.

<sup>2)</sup> Alle hier angeführten Versuche sind mit der in Miltitz bei Leipzig angebauten *Rosa damascena* Miller gemacht worden; siehe auch Gilde-meister und Hoffmann: »Die ätherischen Oele«, S. 552.