

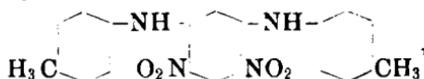
Chlorhydrat,  $C_{18}H_{14}N_4Cl_2$ .

Ber. C 60.50, H 3.92, N 15.69, Cl 19.89.

Gef. » 60.19, » 4.10, » 15.52, » 19.24.

Dimethylfluorindin (Tolufluorindin).

Dieses Homologe des Fluorindins wurde in ganz analoger Weise durch Condensation des Dinitrochlorbenzols mit *o*-Toluylendiamin,  $(NH_2)_2(CH_3)$ , und Oxydation des Reductionsproductes dargestellt. Andererseits wurde das bereits von Föhrenbach<sup>1)</sup> durch Condensation von Dinitrodichlorbenzol mit 2 Molekülen Paratoluidin erhaltene Ditolylindinitro-*m*-phenylendiamin,



mit Salpetersäure nitriert und das erhaltene Tetranitroproduct reducirt.

Ob das so dargestellte Diamidoditolyl-Tetramidobenzol mit dem nach erster Methode erhaltenen identisch oder isomer ist, war bei der leichten Zersetzlichkeit der Körper nicht sicher zu constatiren.

Beide aber gingen leicht und glatt in ein und dasselbe Fluorindin über, ein Umstand, der auch bei verschiedener Stellung der Methylgruppen zu erwarten war.

Das Tolufluorindin ist seinem niederen Homologen ähnlich, in den meisten Lösungsmitteln schwierig, aber doch leichter löslich als dieses. Die blaue Lösung der Salze zeigt eine etwas in das Violette ziehende Fluorescenz, die Lösung der Base ist fast eosinroth.

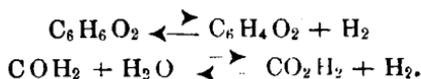
(Vergl. Slaboscewicz, Inauguraldissertation, Basel 1901.)

Basel, Juli 1901. Nietzki's Laboratorium.

## 552. E. Baur: Ueber das Reductionspotential der Aldehyde.

(Eingegangen am 19. October 1901.)

Durch Messung des Reductionspotentials eines Stoffes lernen wir den Druck kennen, mit welchem derselbe Wasserstoff entwickelt. Hierbei ist es principiell gleichgültig, ob Wasser an der Reaction theiligt ist oder nicht. Beispiele sind:



Was gemessen wird, ist die elektrische Ladung, die ein mit einer Lösung des reducirenden Stoffes in Berührung befindliches Platinblech

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation Basel 1898.

dadurch annimmt, dass der Wasserstoff elektrolytisch in Lösung geht. Bancroft<sup>1)</sup> fand für Hydrochinon in alkalischer Lösung eine Ladung des Platinbleches von + 0.23 Volt (ich selbst finde + 0.28 Volt; 0.5 g Hydrochinon in 50 ccm *n*-Natronlauge, frisch bereitet). Für die Aldehyde liegen meines Wissens keine Bestimmungen vor. In der weiter unten dargelegten Absicht führte ich solche aus und fand für den Formaldehyd und Acetaldehyd Potentiale, durch welche sie sich als Reductionsmittel von beiläufig derselben Stärke wie alkalische Zinnchlorürlösung ausweisen. (Bancroft giebt dafür - 0.30 Volt; ich fand - 0.38 Volt. 3 Tropfen Zinnchlorürlösung in 50 ccm *n*-Natronlauge.)

Die Messungen geschahen in der üblichen Weise mit Normal-Calomel-Elektroden, Weston-Element, Bleiaccumulator und Capillarelektrometer. Als Elektroden kamen blanke, ausgeglühte Platinbleche zur Verwendung.

Formaldehyd: 2 ccm 40-proc. Formalin + 50 ccm *n*-Natronlauge zeigten ein Potential von - 0.343 Volt in maximo. Das Potential braucht einige Zeit, um sich zu entwickeln. Andererseits altert die Lösung in Folge der Einwirkung der Natronlauge auf den Aldehyd, sodass dann das Potential allmählich wieder zurückgeht, wie folgt:

nach 0 Min.	Pot.:	- 0.293 Volt	
» 2 »	»	- 0.323 »	
» 3 »	»	- 0.343 »	
» 10 »	»	- 0.343 »	
» 5 Stdn.	»	- 0.332 »	

Acetaldehyd: 2 ccm Acetaldehyd + 50 ccm *n*-Natronlauge zeigten ein maximales Potential von - 0.238 Volt. Es bildet sich langsamer aus als das des Formaldehyds und ist wegen eintretender Verharzung noch rascher rückgängig als dieses; nämlich:

nach 0 Min.	Pot.:	- 0.130 Volt;	Lösung farblos
» 2 »	»	- 0.211 »	» hellgelb
» 4 »	»	- 0.232 »	» beginnende Trübung
» 6 »	»	- 0.238 »	» undurchsichtig
» 10 »	»	- 0.222 »	» dottergelbe Milch
» 15 »	»	- 0.191 »	» »

Benzaldehyd: Eine mit den vorhergehenden vergleichbare Messung war hier wegen Unlöslichkeit des Benzaldehyds leider nicht ausführbar. Entsprechend diesem Umstand wurde das positive Potential, das ein Platinblech in Natronlauge zeigt, durch Zusatz von Benzaldehyd nur um ein Geringes (beiläufig auf + 0.34 Volt) herabgedrückt. Doch wird man annehmen dürfen, dass bei Löslichkeit ein ähnliches Reductionspotential wie für die aliphatischen Aldehyde in die Erscheinung treten würde.

<sup>1)</sup> cit. bei Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. 469.

Die vorstehenden Messungen liessen schliessen, dass Form- (und Acet-)Aldehyd als starke anodische Depolarisatoren bei der Elektrolyse der Natronlauge wirken würden. Der folgende Versuch zeigt dies: Ein kleiner Glastrog, der durch eine Wand aus Pergamentpapier in zwei Kammern getheilt war, wurde mit Normalnatronlauge gefüllt, mit zwei Platinelektroden versehen und, durch ein Milliampèremeter geschlossen, mit abgemessenen elektromotorischen Kräften elektrolysiert, während das eine Mal in den Anodenraum einige Cubikcentimeter Formalin gegeben wurden, das andere Mal nicht. Das Ergebniss war:

Volt	Stromstärke in ohne $\text{COH}_2$	Milliampère mit $\text{COH}_2$
0.6	0	8
0.8	0	22
1.0	0.2	51
1.2	0.5	70
1.4	0.8	90.

Gab man auch in den Kathodenraum Formaldehyd, so bemerkte man eine weitere Zunahme der Stromstärke, indem der Aldehyd auch kathodisch depolarisirte unter Uebergang in Alkohol. Indess war diese Wirkung entgegen meiner Erwartung nur schwach und hörte die Wasserstoffentwicklung nicht auf. Offenbar ist die Geschwindigkeit, mit welcher Aldehyd kathodisch depolarisirt, nur gering.

Da eine Wasserstoffelektrode in normaler Schwefelsäure ein Potential von  $+ 0.25$  Volt besitzt, so musste eine Kette, gebildet aus  $\text{Pt} | n\text{-NaOH}, \text{COH}_2 | n\text{-H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}$ , einen Strom liefern unter Wasserstoff-Entwicklung. Dies ist auch der Fall. Durch ein Milliampèremeter von  $1.66 \Omega$  Widerstand geschlossen, erhielt ich einen dauernden Strom von ca. 3 Milliampère. Die Elektrode, welche vom Aldehyd bespült wird, ist dabei Anode. Wird dabei an die Kathode ein Luftstrom geblasen, so erhöht sich die Stromstärke noch etwas durch die kathodische Depolarisation, die der Sauerstoff hervorbringt. Lässt man die Kette in dieser Weise etwa eine Stunde arbeiten, so kann man in dem Kathodenraum mit Titansäure deutlich die Bildung von Hydroperoxyd nachweisen. Besser gelingt dies, wenn an Stelle der Platinelektrode ein amalgamirtes Silberblech verwendet wird. In einem derartigen Versuch, bei dem 12 Coulomb durch die Kette gegangen, demnach  $0.000125 \text{ g H} = 0.0021 \text{ g H}_2\text{O}_2$  abgeschieden waren, erhielt ich mit Titansäure eine Gelbfärbung, welche, ihrer Intensität nach zu schätzen, etwa einer Menge von  $0.001 \text{ g H}_2\text{O}_2$  entsprach.

Während also, wenn Aldehyd mit Alkali gekocht wird, der beim Uebergang zur Säure frei werdende Wasserstoff einen Theil des Aldehyds zu Alkohol reducirt, sehen wir hier, gewissermaassen an Stelle des Alkohols, Hydroperoxyd entstehen, indem wir dem Wasserstoff statt des Aldehyds Sauerstoff zur Reduction darbieten.

Die vorstehenden Versuche wurden ursprünglich ausgeführt, um einen Boden zu gewinnen für das Verständniss der Reaction zwischen Benzaldehyd, Acetyloxyd und Luftsauerstoff. Offenbar stützen dieselben die Ansicht von Nef<sup>1)</sup>, wonach Hydroperoxyd als Zwischenstoff auftritt und dieses dann mit dem Acetyloxyd reagirt. Inzwischen ist von Haber und Brau<sup>2)</sup> Hydroperoxyd bei der Oxydation des Benzaldehyds direct nachgewiesen worden. An der Baeyer-Bodländer'schen Erklärung<sup>3)</sup> war der Umstand unbefriedigend, dass die Benzopersäure, welche als Zwischenstoff angenommen wurde, stets nur in so minimaler Concentration im Reaktionsgemisch anwesend sein kann, dass sie kaum Reactionen, bei denen sie verzehrt wird, eingehen dürfte. Denn offenbar hat die Benzopersäure bereits in mässiger Concentration ein höheres Oxydationspotential als Luftsauerstoff, wird sich also aus diesem und dem Aldehyd nur spurenweise bilden können.

München, Kgl. techn. Hochschule.

### 553. Paul Onnertz: Ueber einige Umwandlungsproducte aus den beiden Nitrophtalsäuren.

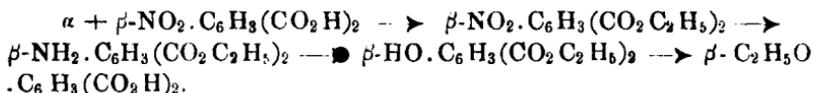
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. October 1901.)

#### A) Aus $\beta$ -Nitrophtalsäure.

##### Darstellung des $\beta$ -Aethoxyphthalsäureanhydrids.

Ich habe das genannte Anhydrid, von der Phtalsäure ausgehend, über folgende Zwischenstufen gewonnen:



Zur Trennung der beiden Nitrophtalsäuren wurde nach Miller ihr verschiedenes Verhalten bei der Esterification verwerthet, nur dass ich Letztere nicht durch Salzsäuregas, sondern nach dem Vorgange von E. Fischer durch Schwefelsäure bewirkte und dabei wie folgt verfuhr: Die nach dem Abfiltriren der (schwer löslichen)  $\alpha$ -Säure entfallene Mutterlauge, welche neben Pikrin- $\beta$ -Nitrosäure und  $\alpha$ -Säure wesentlich  $\beta$ -Nitrosäure enthält, wird zur Staubrockne verdampft,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 280.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 89.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1582 [1900] und Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, S. 470.