

lich, dass die Versuche von Bamberger aus letzterem Grunde negativ verliefen.

Den HH. O. Laue und J. Borchow danke ich bestens für ihre eifrige Unterstützung.

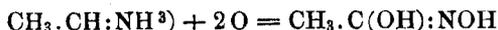
158. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Oxydation von Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 4. März 1903.)

Im Anschluss an die Versuche¹⁾ über Oxydation von Alkylaminen haben wir auch das Ammoniak in Bezug auf sein Verhalten gegen Sulfomonopersäure geprüft. Da wir hofften, als Oxydationsproduct das Angeli'sche²⁾ Nitroxyl (NOH) zu erhalten, setzten wir der zu oxydirenden Lösung von vornherein Acetaldehyd hinzu, in der Absicht, mit Hilfe des Letzteren etwaiges Nitroxyl als Acethydroxamsäure³⁾ zu fixiren. Thatsächlich konnten wir die Entstehung dieser Säure unter Benutzung der empfindlichen Eisenreaction feststellen:

30 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.2 g Sauerstoff) wurden mit 1 g Acetaldehyd und 5 ccm Ammoniak (spec. Gewicht = 0.91) versetzt. Sobald starke Selbsterwärmung eingetreten ist, kühlt man am Brunnen. Nach zwei Minuten zeigt die schwach saure Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid die charakteristische Reaction der Hydroxamsäuren in typischer und intensiver Weise.

Mit diesem Versuch ist indess die Oxydirbarkeit des Ammoniaks zu Nitroxyl keineswegs bewiesen, denn die Acethydroxamsäure konnte sehr wohl aus dem beim Zusammentreffen von Ammoniak und Acetaldehyd so leicht entstehenden Aldehydammoniak erzeugt worden sein. In der That lässt sich dieser Körper mittels Sulfomonopersäure überaus leicht im Sinne der Gleichung:



zu Acethydroxamsäure oxydiren.

3 g Aldehydammoniak wurden mit 120 ccm neutraler Sulfomonopersäure (= 1 g Sauerstoff) übergossen. Die Lösung wird zunächst grasgrün, entfärbt sich aber sehr bald. Sie wurde langsam über freier Flamme erhitzt, wobei der Geruch des Acetaldehyds auftrat, und kurz nachdem sie in's Sieden gekommen war, abgekühlt. Nach-

¹⁾ Diese Berichte 36, 685 u. 701 [1903]; s. a. 35, 4293 u. 4299 [1902]

²⁾ Angeli und Angelico, Gazz. Chim. Ital. 30, 1 [1900].

³⁾ Nach Délépine ist Aldehydammoniak das Trihydrat des trimeren Aethylidenimins ($\text{CH}_3.\text{CH}.\text{NH}$)₃; vergl. Centralblatt 1898 I, 200; 1899 I, 420.

dem sie 2 Mal mit Aether ausgezogen war — der Letztere nahm 0.2 g eines stark nach Essigsäure riechenden, nitroäthanfreien Oeles auf — wurde sie mit Pottasche annähernd neutralisirt, dann mit Kaliumacetat und etwas verdünnter Essigsäure und zum Schluss mit Kupferacetat versetzt. Dabei schied sich sofort die charakteristische grüne Fällung des acethydroxamsauren Kupfers aus. Es wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Acethydroxamsäure, welche beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung strahlbig krystallinisch zurück blieb (0.15 g), war nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Essigester analysenrein: glänzende, farblose, constant bei 89—90° schmelzende Prismen, in sämtlichen Eigenschaften mit einem Controllpräparat übereinstimmend.

Etwaigen weiteren Oxydationsproducten sind wir nicht nachgegangen.

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

159. Richard Seligman: Notiz über die Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrobenzaldehyde.

(Eingegangen am 4. März 1903.)

Gelegentlich einer Untersuchung, die ich vor Jahresfrist unter Leitung von Hrn. Prof. E. Bamberger ausführte, habe ich beobachtet, dass alle drei Mononitrobenzaldehyde sich in Natronlauge auflösen. Zur Untersuchung dieser unerwarteten Erscheinung würden sich wohl elektrochemische und vor allem kryoskopische Messungen, wie sie Bruni und Berti bei ähnlichen Versuchen¹⁾ angewandt haben, am besten eignen, und ich hatte gehofft, den Fall selber näher studiren zu können, doch wird mir dieses in absehbarer Zeit nicht möglich sein. In der Hoffnung dass sich einer meiner Fachgenossen für die Frage interessiren wird, will ich die Thatsachen kurz erwähnen²⁾.

Ogbleich verschiedentlich über die Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrobenzaldehyde gearbeitet worden ist, ist aus der Literatur nicht ersichtlich, dass die Löslichkeit in Letzteren bekannt ist. Thatsächlich lösen sich alle drei in kleiner Menge beim Verreiben mit verdünnten Aetzkali-Lösungen. Die nahe liegende Vermuthung, dass es sich um einen Zerfall im Sinne der Cannizzaro'schen Reaction handelt, hat sich nicht bestätigt, da, wie aus folgendem Versuch hervorgeht, bei hinreichend schnellem Arbeiten, die Aldehyde aus ihrer

¹⁾ Atti dei Lincei [5], 9, I, 393.

²⁾ Inzwischen hat sich Hr. Bruni bereit erklärt, die Untersuchung zu übernehmen.