

Zu den in vorstehender Tabelle angeführten Versuchen diente einerseits eine gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat in Wasser, andererseits in 10-procentigem Salmiakgeist.

Im Anschluss an diese Versuche prüfte ich das Verhalten der seltenen Erdmetalle gegen eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumcarbonat, wobei ich bei einem Versuche, diese Lösung zum Trennen der betreffenden Verbindungen von denen der Schwermetalle zu verwenden, das nachstehende Verhalten der Letzteren gegen concentrirte Kaliumcarbonatlösung entdeckte, das in analytischer Beziehung wohl in verschiedenen Richtungen anwendbar sein wird.

Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung der verwendeten seltenen Erdmetallverbindungen ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Nachprüfung der Versuche einige Abweichungen gefunden werden; ob in solchen Fällen, in denen beim Verdünnen der Lösungen mit viel Wasser oder beim Kochen der Lösungen Trübung eintritt, eine vollkommene Abscheidung der betreffenden Verbindung erfolgt, soll durch weitere Versuche erst noch festgestellt werden, ebenso auch das Verhalten der Lösungen gegen Wasserstoffsperoxyd, Natrium-Hypochlorit und -Thiosulfat, welche vielfach quantitative Fällungen zu bewirken erscheinen. Beim Arbeiten mit der gesättigten Kaliumcarbonatlösung sind Sulfate zur Verhütung der Bildung unlöslicher Doppelsulfate möglichst zu vermeiden. Die Fällungen durch Ammoniak und Alkalilauge wurden ohne Entfernung dieser Fällungsmittel auf ihre Löslichkeit geprüft.

Hannover, Chem. Institut der Thierärztlichen Hochschule.

205. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds, der, wie wir vor einigen Jahren¹⁾ fanden, unter dem Einflusse des Lichtes sich in *o*-Nitrosobenzoësäure verwandelt, hat inzwischen zu einer Reihe von analogen Beobachtungen Veranlassung gegeben, die sich auf andere aromatische *o*-Nitroderivate²⁾ beziehen und die wir hauptsächlich den

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

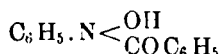
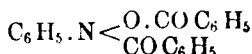
²⁾ P. Cohn und Friedländer, diese Berichte 35, 1265 [1902].

interessanten Versuchen von F. Sachs¹⁾ verdanken. Um indessen diese Reihe von photochemischen Thatsachen zu vervollständigen, fehlte noch ein grundlegender Versuch, und zwar der des Verhältnisses eines Gemisches von Benzaldehyd und Nitrobenzol.

Unsere Untersuchungen über diesen Gegenstand waren schon seit einigen Jahren im Gange; die einzelnen Versuche mussten indessen mehrmals wiederholt werden, da sich sehr bald herausstellte, dass der chemische Vorgang durchaus nicht einfacher Natur war und ein einigermaassen eingehenderes Studium erforderte. In der Hauptsache ist freilich der ganze Vorgang sehr durchsichtig, und besteht, wie vorauszusehen war, in der Oxydation des Aldehyds und in der entsprechenden Reduction des Nitrobenzols; im Einzelnen verläuft indessen die Reaction, wegen der grossen Anzahl der entstandenen Körper, durchaus nicht so einfach. Unsere Aufgabe wurde uns aber wesentlich erleichtert durch die schönen und erschöpfenden Arbeiten Bamberger's über die Zersetzung des Nitrosobenzols, und Beckmann's über die Benzoylderivate des Phenylhydroxylamins.

Die einzelnen Producte, die uns bei unseren Versuchen abzuschneiden und zu charakterisiren gelang, sind folgende:

Benzoësäure.



Dibenzoyl-phenylhydroxylamin. Benzoyl-phenylhydroxylamin.

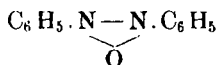


Dibenzoyl-*p*-amidophenol.

Benzoyl-*o*-amidophenol.



Benzanilid.



Azoxybenzol.

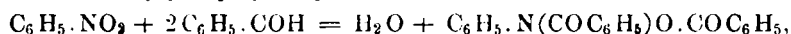
o-Oxyazobenzol.

Wir wollen selbstverständlich damit nicht behaupten, dass nur diese Körper bei der in Rede stehenden Reaction entstehen; es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass, wenn man die Versuche mit grösseren Mengen von Ausgangsmaterial ausführen würde, man noch andere Körper darin entdecken könnte, die uns entgangen sind; wir glauben aber, dass unsere Untersuchung genügt, um ein ziemlich vollständiges Bild der Reaction zu liefern.

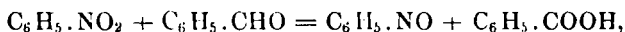
¹⁾ F. Sachs und R. Kempf, diese Berichte 35, 2704 [1902]; F. Sachs und Siebel, diese Berichte 36, 962, 3302, 4373 [1903]; 37, 1870 [1903]; F. Sachs und S. Hilpert, diese Berichte 37, 3425 [1904].

Auf Grund der von Bamberger¹⁾ bei der Zersetzung des Nitrosobenzols beobachteten Thatsachen, glauben wir, dass die Reduction des Nitrobenzols mit Hülfe von Benzaldehyd in folgender Weise aufgefasst werden kann:

In erster Linie, als Hauptproduct, nach der Benzoë Säure, entsteht das Dibenzoylphenylhydroxylamin:

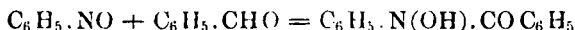


und es ist möglich, dass durch directe oder indirecte Umlagerung gleichzeitig in kleiner Menge das von uns unter den Reactionsproducten aufgefundene Dibenzoyl-*p*-amidophenol sich bildet. In diesem Falle würde die Reduction des Nitrobenzols ohne Bildung von Benzoë Säure verlaufen, die angenscheinlich in den anderen, oben erwähnten Körpern zu suchen ist. Annehmen kann man, dass sich als Zwischenproduct Nitrosobenzol,

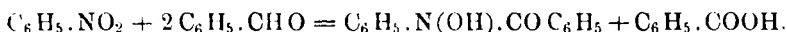


bildet, und dass dieses Veranlassung giebt zur Bildung der anderen Körper; es könnte aber auch sein, dass diese Letzteren sich direct aus dem Nitrobenzol bilden.

Die Bildung des Benzoylphenylhydroxylamins liesse sich so in folgender Weise erklären:

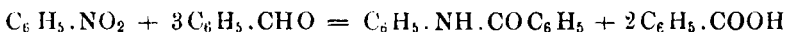


oder auch:

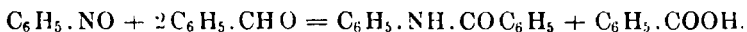


Es ist übrigens nur in kleinen Mengen vorhanden und geht theilweise wahrscheinlich in das Benzoyl-*o*-amidophenol über, das auch nur spärlich vertreten ist.

Das Benzanilid stellt die Grenze der Reduction des Nitrobenzols dar; wir fanden es in leidlichen Mengen auf, obgleich in geringeren als das Dibenzoylphenylhydroxylamin. Es könnte sich aus dem Nitrobenzol oder Nitrosobenzol gebildet haben.



oder auch:



In diesen Reactionen wirkt der Benzaldehyd, wie man sieht, in völlig analoger Weise wie bei seiner Umwandlung in Benzoin. insofern der Aldehydwasserstoff sich abtrennt und die Reduction veranlasst. Dass ähnliche Vorgänge durch das Licht begünstigt werden, zeigten zum ersten Male die interessanten Versuche von Klinger²⁾,

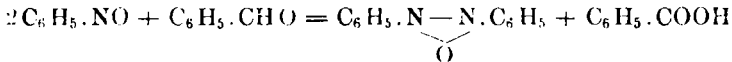
¹⁾ Diese Berichte 33, 1939 [1900]; 35, 1606 [1902].

²⁾ Diese Berichte 24, 1340 [1891].

der bekanntlich beobachtete, dass Benzaldehyd das Chinon in Dioxylbenzophenon verwandelt:



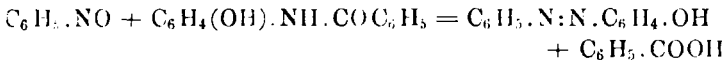
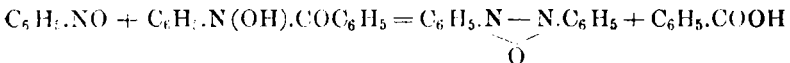
Azoxybenzol und *o*-Oxybenzol wurden von Bamberger mehrmals bei der Zersetzung des Nitrosobenzols beobachtet. In unserer Reaction traten sie in erheblichen Mengen auf, und zwar das Letztere in ungefähr doppelter Menge wie das Erstere. Wie wir weiter unten noch sehen werden, wächst die Menge dieser beiden Körper mit der Dauer der Belichtung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie ihre Bildung der directen Reduction des Nitrosobenzols:



und einer theilweisen weitergehenden Umlagerung:



verdanken; ebenso möglich ist es aber vielleicht auch, dass das Nitrosobenzol auf das Benzoylphenylhydroxylamin und auf das Benzoyl-*o*-amindophenol in dem von Bamberger angegebenen Sinne:



einwirkt, in diesem Fall natürlich unter Bildung von Benzoësäure.

Wie wir schon erwähnten, haben wir zu öfteren Malen und innerhalb eines mehr oder weniger langen Zeitraumes ein Gemisch von Nitrobenzol und Benzaldehyd dem Lichte ausgesetzt. Wir wandten immer gleiche Theile beider Körper an und im ganzen etwa 3500 g.

Das erhaltene Product stellt eine braunrothe Flüssigkeit dar, die manchmal — bei genügend langer Dauer der Aussetzung — Krystalle von Benzoësäure ausgeschieden enthält. Behufs Trennung des unangegriffen gebliebenen Nitrobenzols vom Benzaldehyd wird die ganze Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand von der Destillation wird beim Abkühlen fest, theils wegen der aus der wässrigen Lösung sich abscheidenden Benzoësäure, theils weil auch das unlösliche ölige Product völlig erstarrt. Ohne auf eine weitere vorläufige Trennung der einzelnen Körper sogleich einzugehen, haben wir den gesammten Rückstand von der Wasserdampfdestillation mit Aether aufgenommen, und diesen ätherischen Auszug zum Zweck der Entfernung der Benzoësäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen.

Ans der alkalischen Lösung wurde die Benzoësäure abgeschieden. Der Aether, der ein wenig dunkles Harz ausgeschieden enthält, von welchem er durch Filtration getrennt wird, hinterlässt beim Eindampfen einen Rückstand, in welchem nun alle bei der Reaction entstandenen Körper enthalten sind. Dieser vollständig im Vacuum über Schwefelsäure weiter getrocknete Rückstand wird durch eine systematische Behandlung mit Petroläther in verschiedene Fractionen zerlegt.

Kocht man ihn nämlich wiederholt bis zur Erschöpfung mit diesem Lösungsmittel, so bleibt eine Harzmasse, die von kleinen Mengen von Benzoyl-*o*-amidophenol und Dibenzoyl-*p*-amidophenol (A) begleitet ist, zurück. Der in Petroläther lösliche Antheil (B) lässt sich seinerseits wieder in zwei Fractionen zerlegen, von denen die eine die weniger löslichen Stoffe (a), und zwar das Dibenzoylphenylhydroxylamin, das Benzoylphenylhydroxylamin, das Benzanilid, sowie ein wenig Benzoyl-*o*-amido-phenol, und die andere die leicht löslichen (b) Antheile, und zwar das Azooxybenzol und das *o*-Oxyazobenzol, enthält.

Die nachstehende Tabelle giebt über das Mengenverhältniss der einzelnen Fractionen, wie wir sie bei verschiedener Dauer der Belichtung erhielten, Aufschluss. Die Menge bezieht sich auf ein Kilogramm des Gemisches gleicher Theile von Bittermandelöl und Nitrobenzol.

Dauer der Belichtung	Benzoë-säure	Die übrigen Körper	In Petroläther		Der lösliche Antheil (B)	
			unlöslich A	löslich B	wenig (a)	leicht (b)
4 Monate	— ¹⁾	38 g	6.7 g	31.3 g	20.0 g	11.3 g
12 »	35 g	58 »	18.0 »	40.0 »	21.0 »	19.0 »
23 »	82 »	75 »	27.5 »	40.5 »	17.5 »	30.0 »

Aus diesen Zahlen geht, wie man sieht, hervor, dass eine fortgesetzte Belichtung für die Menge des Gesamtproductes von Nutzen ist, nicht aber so in gleicher Weise für alle einzelnen darin enthaltenen Körper. Die Bildung von Benzoëssäure nimmt zu, und ebenso in beträchtlicher Weise die »Fraction A«, die vornehmlich aus harzigen Massen besteht.

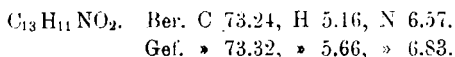
Von den in Petroläther löslichen (B) Körpern nehmen namentlich die in der Fraction (b) enthaltenen leicht löslichen zu, während hingegen die in der Fraction (a) enthaltenen mehr zurücktreten. Diese letztere Thatsache würde vielleicht darauf hinweisen, dass die Körper der Fraction (b), das Azooxybenzol und das *o*-Oxyazobenzol,

¹⁾ Die Menge der Benzoëssäure wurde nicht bestimmt.

die sich hauptsächlich bei einer lang fortgesetzten Belichtung bilden. aus dem Benzoylphenylhydroxylamin und dem Benzoyl-*o*-amidophenol, durch weitere Einwirkung des Nitrosobenzols oder des Paares Nitrobenzol-Benzaldehyd entstehen.

Fraction A: Der Theil des Products (A), der beim vollständigen Erschöpfen mit Petroläther zurückbleibt, besteht fast ausschliesslich aus einer schwarzen Harzmasse. Behandelt man dieselbe in der Kälte mit wenig Benzol, so löst das Letztere das Harz völlig, während ein brauner krystallinischer Rückstand hinterbleibt, der einzig zur Untersuchung taugliche Bestandtheil dieser Fraction. Dieser ist, bis auf einen geringen, aus Kohle bestehenden Antheil, völlig löslich in Aether; bei der Verarbeitung der Producte einer länger fortgesetzten Belichtung (12 und 23 Monate) enthielt er jedoch in geringer Menge in Aether schwer lösliche Würzchen, deren Trennung so leicht gelang. Aus Methylalkohol unkrystallisirt, bildet dieser Körper sehr kleine, weisse Nadelchen, die ungemein voluminös, die ganze Flüssigkeit in Gestalt einer Wolke erfüllen. Sie schmelzen bei 235°. Durch Vergleich mit einem Muster, das von einer anderen Untersuchung herrührte, gelang es uns leicht festzustellen, dass wir es mit dem von Ladenburg zuerst beschriebenen Dibenzoyl-*p*-amidophenol, $C_6H_4(O.CO C_6H_5).NH.CO C_6H_5$, für welches Börnstein den Schmp. 234⁹¹⁾ angiebt, zu thun hatten.

Der in Aether lösliche, oben erwähnte Antheil wird seinerseits aus Benzol weiter umkrystallisirt. Die so erhaltenen silberglänzenden Blättchen, vom Schmp. 169°, ergaben bei den Analysen folgende Zahlen:



In allen ihren Eigenschaften stimmen sie völlig überein mit dem Benzoyl-*o*-amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH.CO C_6H_5)$, für welches Hübner²⁾ den Schmp. 167° angiebt. Um die Identität sicher festzustellen, haben wir durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung uns das Benzoat, $C_6H_4(O.CO C_6H_5)(NH.CO C_6H_5)$, dargestellt, welches wir in Gestalt von bei 185° schmelzenden Nadeln erhielten. Kalkhof³⁾ giebt für diesen Körper den Schmp. 182° an.

Fraction B. In dieser Fraction sind alle die Körper enthalten, die, ausser der Benzoessäure, sich reichlicher in der vorliegenden Reaction bilden und die mehr oder weniger leicht löslich in Petroläther sind. Beim Abkühlen und Stehenlassen der Petrolätherlösung setzen

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 9, 1529 [1876]; Mayer und Schäffer, diese Berichte 27, 3358 [1894]; Börnstein, diese Berichte 29, 1484 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 210, 387.

³⁾ Diese Berichte 16, 1828 [1883].

sich daraus langsam, in Gestalt weisser oder gelblicher Warzen, die darin weniger löslichen Körper ab, die sich so (Antheil a) von den in Petroläther besser löslichen Substanzen trennen liessen, welche nur bei genügend starker Concentration sich als orange-rothe Krystalle (Antheil b) abschieden.

Antheil a. Die Trennung der einzelnen, in dieser Fraction enthaltenen Körper stellte unsere Geduld auf eine harte Probe; nur durch ein genaues und vor allen Dingen nicht übereiltes Vorgehen haben wir unsere Aufgabe, wie wir gesehen, in genügender Weise lösen können. Hiermit wollen wir jedoch durchaus nicht gesagt haben, dass wir alle Körper, die sich gerade in dieser Fraction vorfinden, haben trennen können; wir sind uns vielmehr, wie wir dies schon oben andeuteten, völlig bewusst, dass, falls wir diesen Versuch nochmals mit mehr Ausgangsmaterial anstellen würden, wir sicher noch einen oder den anderen Körper daraus isoliren könnten.

Die Trennung der verschiedenen Körper wurde mit Hilfe einer systematischen, fractionirten Krystallisation aus Aether erzielt. Die zuerst sich abscheidenden, weniger löslichen Stoffe stellten das Hauptproduct dar; aus Methylalkohol noch weiter umkrystallisirt, erhielten wir es in Gestalt von weissen, bei 121° schmelzenden Nadeln. Durch die Analyse und mit Hilfe eines Musters, das wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Beckmann verdanken, gelang es uns leicht, den Körper als Dibenzoyl-phenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{O} \cdot CO C_6H_5 \\ \text{CO} C_6H_5 \end{matrix}$, anzusprechen. Beckmann¹⁾ giebt für denselben den Schmp. 119° an.

$C_{20}H_{15}NO_3$. Ber. C 75.71, H 4.73.

Gef. » 75.35, » 5.27,

Durch langsames Eindunsten der ätherischen Lösung, aus der sich die Hauptmenge der obigen Verbindung abgeschieden hatte, gelang es uns dann weiter, namentlich durch Schlämmen, Krystalle von einem anderen Aussehen, die ebenfalls der Ausbeute nach eines der Hauptproducte der Reaction darstellen, zu trennen. Diese, dann weiter aus Benzol und schliesslich aus Petroläther, worin sie nur ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt, scheiden sich aus letzterem Lösungsmittel in silberglänzenden, bei 160—161° schmelzenden Blättchen ab.

$C_{13}H_{11}NO_2$. Ber. C 79.19, H 5.64, N 7.11.

Gef. » 79.00, » 5.99, » 6.93.

Die Analyse sowie auch die sonstigen Eigenschaften stimmten völlig mit dem Benzanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, überein. Die Hydrolyse bestätigte noch weiter diese Annahme.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 56, 87.

Nach der Abscheidung des Benzanilids setzt sich aus der mehr und mehr eingeeengten Aetherlösung ein feines, weisses Pulver ab. Leider war die Menge jedoch nur eine so geringe, dass sie zu einer völligen Analyse nicht ausreichte. Die aus Methylalkohol krystallisirten, grossen Nadeln (0.25 g) hatten den Schmp. 184°.

Zum Schluss wird die Aetherlösung stark eingeeengt, um die leicht löslichen Körper zu fassen. Der abgesaugte Rückstand besteht vornehmlich aus zwei Körpern, die sich durch eine Krystallisation aus Petroläther trennen lassen. Der darin fast unlösliche Antheil erwies sich als Benzoyl-*o*-amidophenol, das wir schon in der »Fraction A« antrafen; der lösliche lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren weisse, bei 123—124° schmelzende Nadeln. Zum Glück erwies sich auch dieser Körper als schon bekannt. Die Analyse

$C_{13}H_{10}NO_2$. Ber. C 73.24, H 5.11, N 6.57.

Gef. » 73.50, » 5.49, » 6.70,

und sonstigen Eigenschaften liessen ihn als das Benzoyl-phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N(OH).CO.C_6H_5$, für das Beckmann¹⁾ den Schmp. 120—121° angiebt, erkennen. Behandelt man es mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, so erhält man das oben erwähnte Dibenzoylphenylhydroxylamin in Form von bei 120—121° schmelzenden Prismen.

Antheil b. Die in diesem letzteren Antheil enthaltenen Körper bestehen, wie wir schon sagten, aus dem Azoxybenzol und Oxyazobenzol von Bamberger. Die Trennung derselben von einander bietet in Folge der eingehenden Studien dieses sorgfältigen Forschers keine Schwierigkeit.

Die oben erwähnte Petrolätherlösung liefert nach genügendem Einengen eine rothe, ölige Flüssigkeit, aus der sich eine ebenso gefärbte, krystallinische Masse abscheidet. Aus Methylalkohol lässt sie sich leicht umkrystallisiren; es scheiden sich daraus lange, orangerothe metallisch blau schimmernde Nadeln vom Schmp. 82—83° ab. Analyse und Eigenschaften dieses Körpers, die völlig mit der genauen Beschreibung, die Bamberger²⁾ davon giebt, übereinstimmen, gestatteten uns sofort, hierin das *o*-Oxy-azobenzol, für welchen er den Schmp. 82.5—83° angiebt, zu erkennen.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. C 72.73, H 5.05.

Gef. » 73.11, » 5.39.

Der flüssig bleibende Antheil, aus dem sich die obigen Krystalle abgeschieden hatten, wird, im Vacuum über Paraffin liegend, ebenfalls nach und nach völlig fest. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge nimmt Letztere das Oxyazobenzol auf, während im Aether das Azoxybenzol gelöst bleibt. Eine vollständige Trennung des

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 33, 1950 [1900].

Letzteren von seinem Isomeren lässt sich indessen so nicht erzielen; zur vollständigen Entfernung des Oxyazobenzols empfiehlt es sich nach Bamberger, das Gemisch in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von essigsaurem Kupfer zu behandeln. Das Oxyazobenzol fällt in Gestalt seiner Kupferverbindung heraus, und das Filtrat enthält dann nur den anderen Körper. Um diesen zu erhalten, bringt man die mit Salzsäure versetzte Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand sodann mit Petroläther auf. Die gelbe, krystallinische Masse, die nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibt, lieferte uns, aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt, lange, gelbe, bei 35° schmelzende, rhombische Nadeln von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Azoxybenzols.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. C 72.73, H 5.05.
Gef. » 72.68, » 5.41.

Ausser diesen haben wir keine der anderen Oxyazoverbindungen auffinden können, die in geringer Menge Bamberger unter den Zersetzungsproducten des Nitrosobenzols erhalten hat.

Ueber das Verhalten anderer Aldehyde in Gegenwart von Nitrosobenzol sind noch einige Untersuchungen im Gange, über welche wir später berichten werden.

Zum Schluss wollen wir nicht unterlassen, Hrn. Dr. Egisto Pavirani, dessen Hülfe wir uns bei dem letzten Theil dieser Untersuchung zu erfreuen hatten, auch hier unseren besten Dank auszusprechen.

Bologna, Februar 1905.

206. S. Tanatar: Perzinnsäuren und Perstannate.

(Eingegangen am 3. März 1905.)

Im Jahre 1889 hat Spring¹⁾ eine Verbindung $H_2Sn_2O_7$ erhalten. Spring giebt nicht an, ob diese Verbindung die Eigenschaften anderer Uebersäuren hat. Er erwähnt nämlich nicht, dass diese Verbindung mit Chamäleon wie Hydroperoxyd reagirt. Die Methode von Spring ist sehr zeitraubend, da man zur Darstellung seiner Ueberzinnsäure 2–3 Monate braucht. Nach meinen Erfahrungen bekommt man dabei ein Hydrat der Ueberzinnsäure, $H_2Sn_2O_7$.

Viel leichter lassen sich diese und eine andere Ueberzinnsäure auf folgende Weise darstellen: Aus Zinnchloridlösung durch Soda gefällte,

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 180.