

verwandeln, und haben dies, wenn auch nicht ganz einwandfrei, mit den Lösungen von Schwefel, gewöhnlichem Phosphor und Arsen in Hydrazin klargelegt. Es konnte also kaum ein Zweifel bestehen, daß Selen sich wie Schwefel verhalten würde. Und daß man in der Tat auf solche Weise verhältnismäßig bequem zu kolloidem Selen gelangen kann, ergeben die Versuche des Hrn. Meyer, sowie unsere eigenen Beobachtungen, die wir später im Zusammenhange mit andren Untersuchungen über dieses disperse System beschreiben werden.

Da die ersten Versuche, Kolloide mit Hilfe von Hydrazin zu bereiten, von A. Gutbier ausgeführt worden sind, da ferner dieses Verfahren sich, wie die reichhaltige Literatur der letzten Jahre lehrt, trefflich bewährt hat, und da schließlich Hr. Ephraim auf seine älteren Versuche nicht wieder zurückgekommen ist, so haben wir im Anschluß an unsere Untersuchungen über kolloides Selen auch solche über kolloiden Phosphor und kolloides Arsen begonnen, was wir hier mitteilen, um uns ein ungestörtes Fortarbeiten zu ermöglichen.

69. Hermann Suida: Autoxydationen. (IV. Mitteilung über chemische Lichtwirkungen¹⁾.)

(Eingegangen am 24. Januar 1914.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, daß Xylol, dem aromatische Nitro-kohlenwasserstoffe zugesetzt waren, nach der Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff viel größere Mengen aktiven Sauerstoffs enthält, wie gleichzeitig und gleichlange belichtetes, reines Xylol²⁾. Es konnte sich 1. um eine Sauerstoff-Übertragung durch den Nitrokörper, also eine indirekte Autoxydation³⁾, oder 2. um eine optische Sensibilisierung im positiven oder negativen Sinne handeln; der Nitrokörper konnte also entweder durch Bildung einer Molekülverbindung mit dem Xylol dieses für längerwelliges Licht empfindlich machen und so den Oxydationseffekt verstärken oder als Lichtschirm wirken, d. h. eine Folgereaktion, den Zerfall der primären Sauerstoff-Additionsprodukte zur nächst höheren, beständigen Oxydationsstufe verhindern oder verzögern.

Zur Aufklärung dessen schien mir eine Dauerbelichtung und Untersuchung der aus Xylol und Nitro-kohlenwasserstoffen entstan-

¹⁾ Vergl. M. 23, 1255, 1173 [1912]. ²⁾ M. 33, 1268.

³⁾ Vergl. A. Benrath und A. v. Meyer, B. 45, 2707 [1912]; G. Ciamician und P. Silber, B. 46, 3894 [1913].

denen Oxydationsprodukte am geeignetsten. Hr. G. Ciamician, dessen Arbeitsgebiet ich damit berührte, hatte die Freundlichkeit, mir die Ausarbeitung der Sache zu gestatten, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

Ich belichtete *p*-Xylol mit *o*-, *m*-, *p*-Nitro-toluol¹⁾ in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser durch ca. 6 Monate; die Aufarbeitung der Gemische zeigte, daß eine Sauerstoff-Übertragung durch den Nitro-körper nicht stattfindet, sondern daß es sich hier um eine optische Sensibilisierung im negativen Sinne, also um eine optische Schirmwirkung, handelt.

Im ganzen scheint die Autoxydation des Xylols gehemmt zu werden, die Gesamtausbeuten an Oxydationsprodukten bleiben weit hinter jenen von Ciamician und Silber's Versuch mit reinem Xylol zurück²⁾. Ich fand aber in den Reaktionsgemischen erhebliche Mengen von Toluylaldehyd neben Toluylsäure, beim *o*-Nitro-toluol überwog die Aldehydmenge jene der stickstofffreien Säuren. Beim Autoxydieren von Xylol für sich fanden sich Aldehyde nur in Spuren vor³⁾. Beim *o*-Nitro-toluol waren auch größere Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen entstanden. Nur das *o*-Nitro-toluol hatte sich selbst in nachweisbarer Menge verändert. Höhere Oxydationsprodukte konnten nur in einem Falle in ganz geringer Menge aufgefunden werden.

Durch Zusatz von Nitro-kohlenwasserstoffen zum Xylol wird dessen Lichtoxydation also derart gelenkt, daß die unbeständigeren Zwischenstufen der Oxydation länger erhalten bleiben. Das zeigt sich sowohl in dem Auftreten größerer Aldehydmengen, als von größeren Mengen aktiven Sauerstoffs; in Einklang damit steht mein früherer Befund³⁾, daß Nitro-benzol-Zusatz bei der Autoxydation von Terephthalaldehyd im Lichte die Säurebildung des letzteren hemmt, die Menge des aufgespeicherten aktiven Sauerstoffs aber erhöht.

Der ganze Vorgang läßt sich vergleichen mit dem Kopieren flauer Negative hinter Gelbscheiben. Die gesamte Kopierzeit wird dadurch zwar verlängert, dafür kommen aber die feinen Details des Bildes zum Vorschein.

Anschließend berichte ich über Versuche, welche ich im vergangenen Frühjahr zu dem Zweck ausgeführt habe, um festzustellen, ob es möglich wäre, durch Anwendung tiefer Temperaturen die pri-

¹⁾ Ein Versuch mit Nitro-benzol ging durch einen Sturm zugrunde.

²⁾ G. Ciamician und P. Silber, B. 45, 38 [1912]; es ist allerdings sehr die geringe Zahl sonniger Tage im vergangenen Sommer und die geographische Breite von Wien gegenüber Bologna zu berücksichtigen.

³⁾ M. 33, 1181.

mären Autoxydationsvorgänge im Lichte zu isolieren, d. h. die Folge-reaktionen rein chemischer Natur möglichst auszuschalten. Das gewählte Versuchsmaterial war Benzaldehyd, dessen Lösungen in niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen sehr weit herab homogen bleiben. Die Versuche, die ich äußerer Umstände halber im Juli abbrechen mußte, haben ergeben, daß es bei tiefen Temperaturen tatsächlich gelingt, die Lichtreaktion vorwaltend zu machen, Benzaldehyd in eine peroxyartige Verbindung überzuführen und diese im Reaktionsgemisch anzureichern. Die Dunkelreaktion kommt völlig zum Stillstand. Die Isolierung des Peroxyds aus dem Gemisch mit Benzaldehyd ist mir bisher nicht gelungen¹⁾.

Um die Ausführung dieser Versuche bin ich Hrn. Prof. M. Bamberger, in dessen Laboratorium sie erfolgte, und Hrn. Prof. F. Böck für Rat und Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Versuche.

In Kolben von 1 l Inhalt mit umgebogenem, engem Halse befanden sich je 40 g *p*-Xylol, 51.7 g Nitrotoluol und 100 g Wasser; jeder Kolben kommunizierte mit einem Sauerstoff enthaltenden Glasballon. Die Gefäße wurden von Anfang April bis Ende Oktober auf dem Dache belichtet²⁾.

Die Lösungen hatten sich stark verfärbt; in dem Gemisch mit *o*-Nitro-toluol hatte sich eine mißfarbige Ausscheidung gebildet. Beim Öffnen der Gefäße machte sich in zwei Fällen starkes Ansaugen bemerkbar, (bei der Mischung mit *o*-Nitro-toluol herrschte schwacher Überdruck. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ausschütteln mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Bisulfitlauge nach Zusatz von Äther, schließlich durch fraktionierte Destillation des übrig bleibenden Ölgemisches.

p-Xylol und *p*-Nitro-toluol. Die wäßrige Lösung enthielt 0.1 g eines neutralen Öles, das Aldehydreaktion zeigte und etwas Harz. Die Sodalösung gab auf Zusatz von Schwefelsäure einen wenig gefärbten Niederschlag (1.05 g). Diese Substanz ließ sich mit Wasser-

¹⁾ Vergl. A. v. Baeyer, B. 33, 1581 [1900], sowie Engler und Weißberg, »Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation«, Braunschweig 1904, S. 87.

²⁾ Das Gefäß mit *p*-Nitro-toluol und *p*-Xylol zerschellte anfangs Juni bei einem Sturme. Soviel sich aus der Verfärbung schließen läßt, war die Oxydation bis dahin schon weit vorgeschritten; die Belichtung der später verarbeiteten gleichen Mischung erfolgte also nur von Anfang Juni bis Ende Oktober.

dampf übertreiben und zeigte dann den Schmp. 179—181° (farblose Nadelchen), war also *p*-Toluylsäure.

0.1829 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.16, » 5.91.

Aus dem Filtrat der Säurefällung konnten noch 0.3 g derselben Säure durch Ausäthern gewonnen werden. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation fanden sich Spuren einer hochschmelzenden stickstofffreien Säure vor. Aus der Bisulfidlösung erhielt ich durch Übersättigen mit Soda und folgender Destillation im Destillat ein Aldehydöl (0.6 g); es siedet bei 197—199°, gibt ein bei 113—115° schmelzendes Phenylhydrazon, ist also *p*-Toluylaldehyd.

0.1960 g Phenylhydrazon gaben 22.5 ccm N (15.5°, 739 mm).

C₁₄H₁₄N₂. Ber. N 13.34. Gef. N 13.24.

Die fraktionierte Destillation des Äther-Öl-Gemisches lieferte nur *p*-Xylol und *p*-Nitro-toluol.

p-Xylol und *m*-Nitro-toluol. Die wäßrige Lösung enthielt hier geringe Mengen einer an der Luft zerfließenden, mißfarbigen Säure, ihre Menge reichte zur Identifizierung nicht aus. Der Sodauszug enthielt 3.3 g Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt der *p*-Toluylsäure (179—181°) zeigte.

0.2067 Sbst.: 0.5344 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.51, » 6.01.

Aus der Bisulfidlösung erhielt ich 1.3 g *p*-Toluylaldehyd, der in sein Phenylhydrazon übergeführt wurde.

0.1942 g Sbst.: 0.5684 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₂. Ber. C 80.00, H 6.65.

Gef. » 79.78, » 6.90.

Die Fraktionierung des Öles ergab einen dunkel gefärbten, neutralen, festen, stickstoffhaltigen Körper in kleiner Menge.

p-Xylol und *o*-Nitro-toluol.

Das Gemisch wurde direkt im Dampfstrom destilliert. Es blieb eine übelriechende, mißfarbige Lösung und braunes Harz zurück. Aus dem ganzen Rückstand konnte ein nach Kreosot riechender Körper, der sich in Ätzalkalien löst und durch Säure gefällt wird, abgeschieden werden und eine äußerst schwer lösliche stickstoffhaltige Säure. Der ganze, nicht destillierbare Rückstand war nicht unerheblich. Das Destillat wurde mit Äther überschichtet und wie die andren Re-

aktionsgemische verarbeitet. *p*-Toluylsäure fand sich nur in Spuren vor. Sie konnte aber umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erkannt werden. *p*-Toluylaldehyd erhielt ich 0.1 g; sein gereinigtes Phenylhydrazon wurde von Hrn. O. v. Fraenkel nach Pregl analysiert, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

3.289 mg Stbst.: 0.401 ccm N (16°, 735 mm). — 4.145 mg Stbst.: 0.488 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.65.

Bei der Untersuchung der erhaltenen Aldehyde benötigte ich zum Vergleich auch die Phenylhydrazone des Terephthalaldehyds, die ich bei Durchsicht der Literatur nicht beschrieben fand.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. Terephthalaldehyd mit 1 Mol. Phenylhydrazin in Alkohol und verdünnter Essigsäure erhält man beide möglichen Verbindungen, die sich durch warmen Äther leicht trennen lassen. Das Bis-phenylhydrazon, $C_6H_4(CH:N.NH.C_6H_5)_2$, ist sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Äther, leicht löslich in Aceton; es wird aus siedendem Eisessig in Form von citronengelben Schüppchen vom Schmp. 276—278° (u. Zers.) erhalten.

0.1931 g Stbst.: 29.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. N 17.83. Gef. N 17.93.

Das Monophenylhydrazon, $C_6H_4(CHO)(CH:N.N.C_6H_5)$, ist leicht löslich in warmem Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton; man erhält es aus Äther in Form von orangegelben Nadelchen, die bei 152—154° schmelzen.

0.2058 g Stbst.: 23 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.87.

Zur Belichtung von Benzaldehydlösung in Gegenwart von Sauerstoff verwendete ich eine Heraeus-Quarzlampe. Die Versuche gingen darauf aus, vom Benzaldehyd direkt zum Benzoylhydroperoxyd¹⁾ zu gelangen. Nach vielen Versuchen traf ich die Anordnung so, daß ein tulpenförmiges Glasgefäß, dem von unten durch ein Capillarrohr Sauerstoff zugeführt werden konnte, in einem großen Dewar-Gefäß schwebend befestigt wurde; das Glasgefäß war oben mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen, die einen halbmondförmigen Ausschnitt besaß und eine kleine, kreisrunde Öffnung mit aufgekitteter Manschette, durch die ein Spiralrührer führte. Der Ausschnitt wurde mit einem großen Mikroskop-Deckglas verschlossen; durch dieses Fenster erfolgte von oben herab die Bestrahlung von der ca. 2 cm entfernten Lampe. Der überschüssige Sauerstoff konnte bei der Rühreröffnung entweichen.

¹⁾ A. v. Baejer, loc. cit.

Frisch gereinigter Benzaldehyd, in Petroläther gelöst, hatte nach sechsständiger Belichtung bei Eiskühlung reichlich Benzoesäure gebildet, und die Größenordnung der Peroxyd-Reaktion war nicht wesentlich von jener ohne Kühlung verschieden [z. B. 4 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung für das aus saurer Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod]¹⁾.

Bei Verwendung von Kohlensäure-Äther-Kühlung (-70 bis -80°) hatte sich die Peroxyd-Reaktion vervielfacht (z. B. 44 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat); Ausscheidung von Benzoesäure erfolgte hier nicht. Bei gleicher Behandlung der Lösung ohne Lichtzufuhr konnte nicht eine Spur aktiven Sauerstoffs nachgewiesen werden; danach scheint die Dunkeloxydation durch Sauerstoff hier ganz zum Stillstand gekommen zu sein. Da aber aus den verdünnten Lösungen das Peroxyd nicht zu isolieren war, versuchte ich bei -80° gesättigte Petroläther-Benzaldehyd-Lösungen zu belichten in der Erwartung, das Peroxyd werde sich sofort fest abscheiden. Dauerbelichtungen durch mehrere Tage bei -70 bis -80° erzeugten in dem Oxydationsgefäß erhebliche Ausscheidungen fester Substanz. Nahe der Flüssigkeitsoberfläche war nur reine Benzoesäure ausgeschieden, am Boden des Gefäßes und in seiner Nähe aber fand sich ein schneeartiger Niederschlag vor; kleine Proben desselben gaben gleich nach dem Herausbringen aus der Lösung mit einem Tropfen konzentrierter, saurer Jodkaliumlösung sofort Ausscheidung von festem Jod. Die Substanz hatte einen stechenden Geruch, Benzaldehyd war auch dabei. Schon nach wenigen Minuten aber gab die Substanz keine Peroxyd-Reaktion mehr und hatte sich in Benzoesäure umgewandelt. In der klaren Petrolätherlösung war nur ganz wenig aktiver Sauerstoff nachweisbar. Nach A. v. Baeyer setzt sich das Benzoylhydroperoxyd mit Benzaldehyd in wenigen Augenblicken zu Benzoesäure um. Alle Versuche, die Ausscheidung von dem anhaftenden Benzaldehyd zu befreien und so haltbar zu machen, blieben aber erfolglos.

Die wenigen positiven Ergebnisse der Untersuchung erlauben aber doch einen Schluß auf die Wahrscheinlichkeit, bei tiefen Temperaturen die Lichtreaktion isolieren zu können.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. M. 33, 1259.