

# Beiträge zur Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen

(III. Mitteilung über chemische Lichtwirkungen)

von

**Hermann Suida.**

Aus dem photochemischen Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Vor kurzer Zeit haben Ciamician und Silber<sup>1</sup> nachgewiesen, daß die sonst so beständigen Benzolkohlenwasserstoffe, und zwar Toluol, die Xylole und Cumol bei längerer Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser der Autoxydation unter Bildung von Aldehyden und Carbonsäuren unterliegen. Weger<sup>2</sup> hat schon früher diesbezügliche Beobachtungen veröffentlicht und hierbei angeführt, daß bei der Autoxydation kein Peroxyd nachzuweisen sei. Eine Angabe in Th. Weyl's Handbuch,<sup>3</sup> daß Autoxydationserscheinungen unter Bildung von Peroxyden bisher nur bei ungesättigten Körpern und Aldehyden beobachtet wurden, steht hiermit im Einklang. Die Angaben von Gebhard,<sup>4</sup> der die Peroxydbildung auch von gesättigten Benzolderivaten als Maß für ihre Veränderlichkeit angibt, die Methylgruppe aber nicht in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, ferner der Umstand, daß Manchot<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 45, 38 (1912).

<sup>2</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 36, 309 (1903).

<sup>3</sup> Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1911, Bd. II/1, p. 396.

<sup>4</sup> Journal für pr. Ch., 84 (N. F.), 561 (1911).

<sup>5</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 39, 1352 (1906).

auch bei Oxydationen mit Chromsäure Sauerstoffaktivierung beobachtet hat, haben mich veranlaßt, zu prüfen, ob auch bei der Autoxydation von Benzolhomologen als erste Reaktionsstufen Peroxyde gebildet werden, wobei es sich herausstellte, daß tatsächlich alle überprüften Substanzen, die überhaupt der Autoxydation unterliegen, zunächst den Sauerstoff in aktiver Form anlagern, beziehungsweise Peroxyde bilden.

Da Benzol selbst keine solchen Eigenschaften deutlich erkennen läßt, erscheint es berechtigt, anzunehmen, daß die Anlagerungsfähigkeit der Methylgruppe besonders zukommt. Untersucht wurden Toluol, die Xylole, Nitrotoluole, Nitrobenzol und Nitro-*m*-xylol.

Hierbei zeigt sich aber eine wesentliche Beeinflussung dieses Vermögens durch andere am Benzolkern haftende Gruppen (z. B.  $\text{NO}_2$ ).

Diese Anlagerung von molekularem Sauerstoff, die sehr langsam im Dunkeln, im Licht aber rasch erfolgt, wird also durch alle jene Umstände geleitet, die bei der Oxydation von Methylgruppen durch kräftige Oxydationsmittel befördernd oder hindernd einwirken und die man sonst mit dem Sammelnamen »sterische Beeinflussungen« bezeichnet.

Unzweifelhaft vollzieht sich der Übergang von einer Oxydationsstufe zur andern nicht sprunghaft und der Umstand, daß bei den Oxydationen am leichtesten Carbonsäuren, viel schwerer schon Aldehyde erhalten werden, findet wohl in der Unbeständigkeit dieser letzteren und aller anderen Zwischenglieder seine Erklärung.

Für das Kriterium eines derartigen Oxydationsprozesses, beziehungsweise des Einflusses, den andere Gruppen ausüben, ist es wohl notwendig, die Entstehung des ersten Oxydationsproduktes zu beobachten.

Wenn es auch noch nicht gelungen ist, diese Substanzen abzuscheiden, so bietet die Eigenschaft der Peroxyde, an gewisse Reduktionsmittel leicht ein Atom Sauerstoff abzugeben, ein Mittel, innerhalb gewisser Grenzen die Geschwindigkeit der Oxydation zu verfolgen.

Für die Anwendbarkeit dieser Daten spricht das Beispiel einer sterischen Oxydationsbehinderung, die ich am Nitro-

*m*-xylol ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ ) beobachtet habe, das bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Thiele und Winter<sup>1</sup> nicht den erwarteten Nitroisophthalaldehyd, sondern einen bisher unbekanntem *p*-Nitro-*m*-toluylaldehyd neben seiner Carbonsäure lieferte; während Para- und schwieriger Orthonitrotoluol auf diese Weise behandelt die entsprechenden Aldehyde liefern, verhindert die Kombination beider die Oxydation der einen Methylgruppe.

Dementsprechend nähert sich das Verhalten von Nitro-*m*-xylol bei der Autoxydation im Lichte dem des *p*-Nitrotoluols, bleibt aber hinter diesem zurück.

---

Diese vorläufigen Mitteilungen sollen zeigen, daß bei geeigneter Versuchsanordnung, genügend genauen Meßgeräten und kritischer Beurteilung es in der Tat möglich ist, Oxydationsprozesse dieser Art genau zu messen. Ich beschränke mich hier darauf, die ersten Ergebnisse, die weiter unten tabellarisch zusammengestellt sind, und die Art der Untersuchung anzuführen.

Soll ein vollständiges Kriterium über den Verlauf der Reaktion abgegeben werden, so ist es nötig, dieselben Messungen, die ich vergleichend nach einer bestimmten Zeitdauer vornahm, nach verschiedenen Zeiten, verschiedener Größenordnung vorzunehmen.

Ich bemerke ausdrücklich, daß das bei diesen Versuchen nicht geschehen ist und die Resultate daher nur für einen bestimmten Fall Geltung haben, die Versuchsanordnung jedenfalls noch sehr des Studiums bedarf und die Beurteilung daher nur für den ersten Teilprozeß zulässig ist.

---

Beim Zusammenstellen dieser Arbeitsergebnisse kam mir die Abhandlung von F. Weigert, »Über die Hemmung photo-

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 311, 358.

chemischer Reaktionen durch Sauerstoff<sup>1</sup> in die Hand, in der die Photooxydation von Chininsulfat in wässriger Lösung gemessen wird und Beobachtungen über die Art der Sauerstoffaufnahme gemacht werden, deren Deutung mit meinen Befunden zum Teil nicht ganz im Einklang steht.

### Die Autoxydation im Lichte.

Das Licht wirkt bei der Autoxydation der aromatischen Methylgruppe ungemein beschleunigend, wenn man vergleicht, daß die Dunkelreaktion, falls sie von einem Peroxydgehalt herührt, der Effekt der Einwirkung des Luftsauerstoffes seit der Darstellung des Präparates (ein oder mehrere Jahre) ist, während das Licht in wenigen Stunden dasselbe bewirkt. Wärme wirkt ähnlich, aber bedeutend langsamer.

Für qualitative Zwecke habe ich eine 1000kerzige Quarzlampe verwendet, die zu prüfenden Substanzen zirka 10 cm entfernt in gleichstarken, mit Baumwolle lose verschlossenen Eprouvetten aufgestellt. Stellt man mehrere Eprouvetten dicht nebeneinander in einer zum Quarzkörper parallelen Reihe auf, so zeigt es sich, daß bei Beschickung mit derselben Substanz Differenzen in der Peroxydreaktion von zirka 5 bis 10% der Gesamtreaktion sich einstellen, daß sich diese Art der Belichtung also auch für den rohen quantitativen Vergleich eignet. Die Strahlung bewirkt zugleich eine Erwärmung auf 70 bis 80°, wodurch es nötig wird, die verdampfende Substanz fortwährend zu ersetzen. Dem vorzubeugen, habe ich in einem Falle ein von Wasser durchströmtes Kühlgefäß verwendet, das gegen die Lichtquelle eine dünne Glasplatte hatte.

Die Belichtung mit der Quarzlampe hat weitaus die stärkste Wirkung. Hierbei fördern Glasgefäße als Substanzbehälter die Reaktion gegenüber Quarzgefäßen bedeutend.

Ein Versuch ergab für je 10 cm<sup>3</sup> Xylol nach 12 Stunden in Quarz eine Steigerung gegenüber der Dunkelreaktion um das 58fache, in Glas um das 146fache; ferner gehen in Quarzgefäßen Nebenreaktionen (offenbar die Wirkung der Strahlen

<sup>1</sup> Sonderabdruck aus der »Nernst-Festschrift«, p. 464 bis 487 (1912).

von 300  $\mu\mu$  abwärts) vor sich, indem starke Verfärbung und Verharzung des Kohlenwasserstoffes eintritt.

Ein Versuch, zum genauen Vergleich eine in einen Lichtthermostaten eingebaute Uviollampe zu verwenden, verlief ungünstig; die Strahlung der etwa 300kerzigen Lampe erzeugt erst nach vielen Tagen meßbare Reaktionen.

Bessere Erfolge habe ich an der Sonne erzielt, wiewohl die Einwirkung nicht so rasch erfolgt wie bei Verwendung der Quarzlampe.

Auf einem Holzrahmen wurden parallel vier gleich starke Kühlmäntel aus gleichem Glase von gleicher Wandstärke befestigt; in diese Gefäße waren kalibrierte, gleichwandige Reaktionsröhren von zirka 35  $cm^3$  Inhalt eingesetzt, auf deren oberem offenen Ende dünne Steigrohre mittels durchbohrter Korke angebracht waren. Durch die Kühlermäntel zirkulierte ein temperierter Wasserstrom, der durch eine Pumpe aus einem Thermostatenkessel gespeist wurde. Die Röhren wurden jeweilig möglichst senkrecht zur Sonnenstrahlenrichtung gestellt. Zwei Reaktionsröhren waren mit Stanniol völlig abgeblendet.

Auf diese Weise konnte ich die Reaktion von zwei Substanzen bei gleicher Temperatur im Dunkel und im Lichte vergleichen, die nach zweitägiger Belichtung die für die Messung genügende Stärke erlangt hatte.

### Die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Zur Messung der Bildung von Sauerstoffadditionsprodukten eignet sich die Jodkaliummethode<sup>1</sup> sehr gut, die ich in folgender Weise verwendete. Die zu vergleichenden Substanzen wurden zugleich mit den entsprechenden Blindproben mit je 20  $cm^3$  einer Jodkaliumlösung (20 g KJ in 600  $cm^3$  Wasser) und 4  $cm^3$  verdünnter Schwefelsäure in gleich große Schüttelfläschchen gebracht und auf der Maschine 5 bis 8 Stunden geschüttelt und weitere 12 Stunden (zum mindesten) stehen gelassen, dann wurde das ausgeschiedene Jod unter Stärkezusatz mit

<sup>1</sup> Siehe Gebhard, Zeitschr. f. angew. Ch., 23, 820 (1910), und Th. Weyl, Methoden etc., II/1, p. 383 bis 396.

$\frac{n}{25}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Jene Substanzen, die sehr starke Peroxydbildung zeigen, scheiden schon beim Zusammenbringen mit saurer Jodkaliumlösung Jod aus.

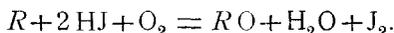
Die von Weigert<sup>1</sup> beobachtete Schaumbildung von belichteten Lösungen trat bei meinen Versuchen stets dann beim Zusammenbringen mit Wasser ein, wenn starke Sauerstoffaufnahme stattgefunden hatte.

Es sind (im Sinne Engler's<sup>2</sup>) folgende Reaktionen in Betracht zu ziehen:

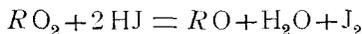
1. Die verdünnte Lösung von Jodwasserstoff wird durch das Schütteln mit dem vorhandenen Sauerstoff oxydiert



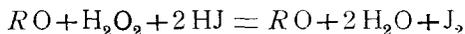
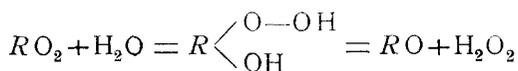
2. Die zu prüfende Substanz  $R$  ist ein Autoxydator auch im Dunkeln, Jodwasserstoff wirkt als Akzeptor:



3. Die zu prüfende Substanz enthält gewisse Mengen Peroxyde  $\text{RO}_2$  (Moloxyle Engler's) und diese geben ihren Sauerstoff hälftig<sup>3</sup> an Jodwasserstoff ab.



oder



Die Reaktion 1 erwies sich im Verhältnis zu 3 in der angegebenen Zeit als verschwindend gering. Inwiefern bei der Messung die Reaktion 2 mitspielt, läßt sich nicht entscheiden, und es ist fraglich, ob die Dunkelreaktion der autoxydablen

<sup>1</sup> L. c., p. 479.

<sup>2</sup> Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

<sup>3</sup> Nach den bisherigen Literaturangaben (siehe die Zusammenstellung bei Engler und Weißberg, l. c., und Th. Weyl, l. c.) liegt kein Grund für die Annahme vor, daß das Peroxyd an HJ seinen ganzen Sauerstoff abgibt.

Substanzen auch hierdurch bedingt wird oder ob sie einzig von einem gewissen Gehalt der nicht belichteten, aber doch schon längere Zeit mit Luft in Berührung gewesenen Substanzen an Peroxyd herrührt.

Schließlich könnte ja auch die Lichtreaktion nach 2 gedeutet werden; dagegen spricht aber der Umstand, daß, wie später gezeigt wird, Belichtung allein nicht die Fähigkeit verleiht, aus Jodwasserstoff Jod in Freiheit zu setzen, sondern daß bei der Belichtung Sauerstoff zugeführt werden muß.

Gegen die Annahme, daß durch die Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff dieser durch die autoxydablen Substanzen aktiviert wird, der dann weiterhin oxydierend wirkt, Peroxyde selbst aber nicht gebildet werden, spricht wohl deutlich die Tatsache, daß auch nach langem Kochen der belichteten Substanz noch reichliche Peroxydreaktion (3) vorhanden ist, der Sauerstoff also aktiv an den Kohlenwasserstoff gebunden sein muß.

---

Eine Beobachtung zeigte, daß in den meisten Fällen parallel mit der Peroxydbildung auch eine Säurebildung verläuft, die durch Titration mit  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge und Phenolphthalein gemessen wurde. Dieses Auftreten von sauren Substanzen kann nicht oder zum mindesten nicht allein einer Bildung von Carbonsäuren unter Zerfall des primär gebildeten Peroxyds zugeschrieben werden, da sonst bei künstlicher Zerstörung des Peroxyds (Wärme) die Acidität zunehmen<sup>1</sup> oder gleichbleiben müßte; tatsächlich nimmt sie parallel mit der Peroxydreaktion ab. Sie kommt also zum Teil wenigstens peroxydartigen Verbindungen zu, die beim Erwärmen sich entweder anhydrosieren<sup>2</sup> oder unter Bildung neutraler Oxydationsprodukte (Alkohole, Aldehyde) zerfallen.

---

<sup>1</sup> Über ein Beispiel für diese Annahme siehe H. Suida, Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw. Klasse, Abt. II b, 20. Juli 1912.

<sup>2</sup> Engler und Weißberg, Kritische Studien etc., p. 41.

---

Streng vergleichbar sind nur die Messungen an jenen Proben, die zugleich mit saurer Jodkaliumlösung versetzt, die gleiche Zeit geschüttelt und zugleich titriert werden.

### Die Art der Einwirkung des Sauerstoffes.

Harries<sup>1</sup> hat betont, daß zwischen den Oxydationsvorgängen durch Ozon und denen bei der Autoxydation ein prinzipieller Unterschied bestehe. Durch eine Bemerkung von A. Benrath,<sup>2</sup> der es als zweifelhaft ansieht, ob die Photooxydationen durch Ozonwirkung zustande kommen, sah ich mich veranlaßt, einige Versuche hierüber zu machen.

1. Zunächst wurden in einer Eprouvette  $10\text{ cm}^3$  Xylol, dem 2% Nitrobenzol zugesetzt waren, 8 Stunden vor der Quarzlampe unter Einleiten eines von Sauerstoff durch reduziertes Kupfer befreiten Kohlensäurestromes belichtet; eine nebenstehende Röhre enthielt das gleiche Substanzgemisch und war mit Baumwolle lose verschlossen. Die zugleich mit einer unbelichteten Probe gemessenen Jodausscheidungen standen in folgendem Verhältnis:

Unbelichtet	Belichtet ohne Sauerstoff	Belichtet mit Sauerstoff
1	1.3	11.6

Wie unten gezeigt wird, beschleunigt der Zusatz von Nitrobenzol zu Xylol oder Toluol die Bildung von Peroxyden sehr bedeutend, während Nitrobenzol allein nur sehr geringe Sauerstoffaktivierung zeigt. Der Versuch zeigt, daß der Sauerstoff der Nitrogruppe allein nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, beziehungsweise Xylol ohne Sauerstoffzufuhr im Licht keinerlei Aktivierung zeigt.

2. Zwei mit je  $10\text{ cm}^3$  Xylol beschickte Eprouvetten, von denen der Luftraum der einen mit Stanniol abgeblendet war, wurden 12 Stunden vor der Quarzlampe belichtet. Die zugleich

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 37, 841 (1904).

<sup>2</sup> Lehrbuch der Photochemie. Heidelberg 1912, p. 171.

mit einer unbelichteten Probe gemessenen Jodausscheidungen standen in folgendem Verhältnis:

Unbelichtet	Belichtet	Belichtet mit abgeblendetem Luftraum
1	58·2	59

3. Es wurden 7 Stunden vor der Quarzlampe belichtet drei Eprouvetten mit je  $10\text{ cm}^3$  Xylol; durch die eine wurde mittels einer Kapillare ein der Reihe nach mit saurer Jodkaliumlösung, Thiosulfatlösung, Wasser, konzentrierter Schwefelsäure gewaschener Luftstrom geleitet, der also als ozonfrei anzusehen war.

Ein gleicher Versuch wurde mit dreimal je  $10\text{ cm}^3$  Toluol ausgeführt. Die zugleich mit unbelichteten Proben gemessenen Jodausscheidungen standen in folgendem Verhältnis:

	Unbelichtet	Belichtet	Belichtet	Belichtet in ozonfreiem Luftstrom
Xylol . . . . .	1	121·1	126·5	218
Toluol . . . . .	1	11	11·8	15·1

4. Zwei Eprouvetten mit je  $10\text{ cm}^3$  Xylol, die beide mit Baumwolle lose verschlossen waren, deren eine aber mit Stanniol völlig umwickelt war, wurden nebeneinander vor die Quarzlampe gebracht und 6 Stunden bestrahlt. Die Peroxydreaktionen standen in folgendem Verhältnis:

Unbelichtet	Unbelichtet, der Quarzlampen- atmosphäre ausgesetzt	Belichtet
1	1·1	35·6

Hieraus kann geschlossen werden, daß das durch die Quarzlampe gebildete Ozon sowie die Vorbelichtung der zugeführten Luft keine Wirkung ausübt, die künstliche Zuführung von Sauerstoff aber die Reaktion gegenüber der bloßen Diffusion durch die kleine Flüssigkeitsoberfläche wesentlich steigert.<sup>1</sup>

In Versuch 3 ist zugleich die durch die ungleiche Bestrahlung bedingte Fehlerquelle markiert.

<sup>1</sup> Vgl. F. Weigert, l. c., p. 475, 483.

### Versuchsreihen.

Die jeweilig zusammengestellten Proben wurden zugleich und die gleiche Zeit mit saurer Jodkaliumlösung in Reaktion gesetzt. Wo nicht anders bemerkt, wurden alle Proben zunächst mit dem gleichen Volumen Wasser zusammengebracht und mit  $n/_{30}$ -Kalilauge titriert, dann mit der oben genannten sauren Jodkaliumlösung weiterbehandelt. Die Belichtung geschah stets in gleichweiten, gleichwandigen, kalibrierten Eprouvetten aus gleichem Glase, die mit Baumwolle lose verschlossen waren. Wurde im Lichtthermostaten höhere Temperatur verwendet, so waren Steigrohre aufgesetzt. Zur Beurteilung der Reaktionen wurden stets die Differenzen zwischen Dunkel- und Lichtreaktion in Vergleich gestellt und dieses Verhältnis als Lichtwirkungen in die Tabellen eingesetzt. Bei Vergleichen wurden die äquivalenten Substanzmengen belichtet.

1. Je  $20\text{ cm}^3$  Benzol (thiophenfrei) und Toluol 18 Stunden vor der Quarzlampe belichtet und je  $20\text{ cm}^3$  von beiden unbelichtet verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung

	Unbelichtet	Belichtet
Benzol.....	0·75	0·78
Toluol.....	0·78	7·09

#### Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Benzol.....	1:1·04	1
Toluol.....	1:9·09	210·3

2.  $23·6\text{ g}$  Toluol,  $27·2\text{ g}$  Xylol,  $27·2\text{ g}$  *p*-Xylol,  $26·7\text{ g}$  Xylol+ $0·5\text{ g}$  Nitrobenzol  $43\frac{3}{4}$  Stunden im Lichtthermostaten (Uviollampe) bei  $22$  bis  $24^\circ$  belichtet, die gleichen Proben unbelichtet verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{30}$ -Kalilauge

	Unbelichtet	Belichtet
Toluol .....	0·2	0·7
Xylol .....	0·2	0·2
<i>p</i> -Xylol .....	0·2	0·2
Xylol+Nitrobenzol....	0·2	0·2

Kubikzentimeter  $n_{25}^{\prime}$ -Thiosulfatlösung

	Unbelichtet	Belichtet
Toluol . . . . .	0·60	0·75
Xylol . . . . .	0·65	1·20
<i>p</i> -Xylol . . . . .	3·90	4·70
Xylol+Nitrobenzol . . . .	0·70	2·85

Durch Stanniolblenden war vorgesorgt, daß alle Proben dem Lichte gleiche Oberfläche boten.

Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Toluol . . . . .	1 : 1·25	1
Xylol . . . . .	1 : 1·85	3·7
<i>p</i> -Xylol . . . . .	1 : 1·20	5·3
Xylol+Nitrobenzol . . . .	1 : 4·07	14·3

3·74 g Benzol, 8·7 g Toluol, 10·0 g *p*-Xylol an der Sonne in gleicher Stellung 15 Stunden bei einer Lufttemperatur von 21 bis 23° belichtet (mit Stanniol gleich weit abgeblendet), die gleichen Proben unbelichtet, verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{30}^{\prime}$ -Kalilauge

	Unbelichtet	Belichtet
Benzol . . . . .	0·07	0·08
Toluol . . . . .	0·05	0·08
<i>p</i> -Xylol . . . . .	0·10	0·22

Kubikzentimeter  $n_{25}^{\prime}$ -Thiosulfatlösung

	Unbelichtet	Belichtet
Benzol . . . . .	0·63	0·62
Toluol . . . . .	0·65	0·74
<i>p</i> -Xylol . . . . .	2·23	3·39

Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion

	aktiver Sauerstoff	Acidität
Benzol . . . . .	1 : 0·98	1 : 1·1
Toluol . . . . .	1 : 1·13	1 : 1·6
<i>p</i> -Xylol . . . . .	1 : 1·52	1 : 2·2

## Verhältnis der Lichtwirkungen

	aktiver Sauerstoff	Acidität
Benzol . . . . .	— (—0·01)	1
Toluol . . . . .	1 (+0·09)	3
<i>p</i> -Xylol . . . . .	12·92 (+1·16)	12

4. 8·7 g Toluol, 10 g *p*-Xylol, 8·53 g Toluol+0·17 g Nitrobenzol, 9·8 g *p*-Xylol+0·2 g Nitrobenzol an der Sonne in gleicher Stellung, gleich weit abgeblendet, 17 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 18 bis 24° belichtet, die gleichen Proben unbelichtet, verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
Toluol . . . . .	0·62	1·01
<i>p</i> -Xylol . . . . .	2·45	4·51
Toluol+Nitrobenzol . . . . .	0·60	2·38
<i>p</i> -Xylol+Nitrobenzol . . . . .	2·31	9·41

## Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Toluol . . . . .	1 : 1·63	1
<i>p</i> -Xylol . . . . .	1 : 1·84	5·3
Toluol+Nitrobenzol . . . . .	1 : 3·97	4·6
<i>p</i> -Xylol+Nitrobenzol . . . . .	1 : 4·07	18·2

5. 23·6 g Toluol, 27·2 g *p*-Xylol im Lichtthermostaten 13 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 50° an der Sonne belichtet, gleich weit abgeblendet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten (s. o.), verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge

	Unbelichtet	Belichtet
Toluol . . . . .	0·07	0·07
<i>p</i> -Xylol . . . . .	0·10	1·07

Kubikzentimeter  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung

	Unbelichtet	Belichtet
Toluol . . . . .	1·49	2·15
<i>p</i> -Xylol . . . . .	2·96	10·99

## Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion

	aktiver Sauerstoff	Acidität
Toluol . . . . .	1 : 1·44	1 : 1
<i>p</i> -Xylol . . . . .	1 : 3·71	1 : 10·7

## Verhältnis der Lichtwirkungen

	aktiver Sauerstoff	Acidität
Toluol.....	1	(0)
<i>p</i> -Xylol.....	12·2	(+0·97)

6. Zweimal je 8·6 g Xylol, 11·1 g *o*-Nitrotoluol vor der Quarzlampe 6 Stunden belichtet (gleich weit abgeblendet), die gleichen Proben unbelichtet, verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}^{1/2}$ -Thiosulfatlösung

	unbelichtet	belichtet
Xylol.....	1·40	5·80
Xylol.....		6·30
<i>o</i> -Nitrotoluol ...	0·55	0·40

## Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Xylol.....	1 : 4·1	(+4·40)
Xylol.....	1 : 4·5	(+4·90)
<i>o</i> -Nitrotoluol ...	1 : 0·73	(-0·15)

7. Je 10  $cm^3$  *p*-, *m*-, *o*-Xylol und 10  $cm^3$  eines Gemisches von 2 Teilen *p*-, 6 Teilen *m*-, 2 Teilen *o*-Xylol 11½ Stunden vor der Quarzlampe belichtet (hier wurden Quarzeprouvetten verwendet) verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}^{1/2}$ -Thiosulfatlösung

	unbelichtet	belichtet
<i>p</i> -Xylol.....	0·24	9·83
<i>m</i> -Xylol.....	0·27	4·84
<i>o</i> -Xylol.....	0·27	4·20
Xylolgemisch ...	0·24	5·10

## Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
<i>p</i> -Xylol.....	1 : 41	2·44
<i>m</i> -Xylol.....	1 : 18	1·16
-Xylol.....	1 : 15·5	1
Xylolgemisch...	1 : 21·3	1·24

Das hier und bei den folgenden Versuchen verwendete *p*-Xylol war aus einer anderen Packung als das früher verwendete.

8. 10 g Xylol, 11·6 g Nitrobenzol und 10 g Xylol, das 2% Nitrobenzol gelöst enthielt, 12 Stunden vor der Quarzlampe belichtet (hier wurden gleich weit abgeblendete Quarzprouvetten verwendet), verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}^{\circ}$  Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
Xylol.....	0·31	4·70
Nitrobenzol.....	0·20	0·35
Xylol mit Nitrobenzol .....	0·16	6·24

## Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Xylol.....	1 : 15·2	29·3
Nitrobenzol .....	1 : 1·75	1
Xylol mit Nitrobenzol .....	1 : 39	40·5

9. 10  $cm^3$  Xylol, 2% *o*-Nitrotoluol enthaltend, 10  $cm^3$  Xylol, 2% *p*-Nitrotoluol enthaltend, 10 $\frac{1}{2}$  Stunden vor der Quarzlampe belichtet (hier wurden Quarzprouvetten verwendet), die gleichen Proben unbelichtet, verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}^{\circ}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
Xylol mit <i>o</i> -Nitrotoluol.....	0·18	1·40
Xylol mit <i>p</i> -Nitrotoluol.....	0·15	5·10

## Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Xylol mit <i>o</i> -Nitrotoluol .....	1 : 7·7	1
Xylol mit <i>p</i> -Nitrotoluol.....	1 : 34	4·06

10. 10 g Nitrobenzol, 11·1 g *o*-Nitrotoluol, 11·1 g *p*-Nitrotoluol, 12·3 g Nitro-*m*-xylol, 11 Stunden vor der Quarzlampe belichtet (hier wurden gleich weit abgeblendete Quarzprouvetten verwendet), verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}^{\circ}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
Nitrobenzol ....	0·17	0·41
<i>o</i> -Nitrotoluol ...	1·43	0·98
<i>p</i> -Nitrotoluol ...	0·52	0·94
Nitroxylol .....	0·36	0·46

Das beim Belichten geschmolzene *p*-Nitrotoluol wurde mit 10  $cm^3$  Benzol aus der Eprouvete entfernt, zu den anderen Proben wurden dann gleichfalls je 10  $cm^3$  Benzol hinzugefügt. Auffallend stark hatten *o*-Nitrotoluol und Nitroxylole die Farbe vertieft.

Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion	Lichtwirkungen
Nitrobenzol . . .	1 : 2·4	2·4
<i>o</i> -Nitrotoluol . . .	1 : 0·68	— (—0·45)
<i>p</i> -Nitrotoluol . . .	1 : 1·8	4·2
Nitroxylole . . . .	1 : 1·3	1

11. 11·1 g *o*-Nitrotoluol, 11·1 g *p*-Nitrotoluol, mit je 20  $cm^3$  Benzol verdünnt (Reaktionsröhren gleich weit abgeblendet), an der Sonne im Lichtthermostaten bei 50° 16 $\frac{1}{2}$  Stunden belichtet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten, eine gleiche Probe mit *o*-Nitrotoluol nicht belichtet und nicht erwärmt,\* verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{30}^n$ -Kalilauge:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>o</i> -Nitrotoluol . . .	2·15	3·02*	3·10
<i>p</i> -Nitrotoluol . . .	0·33	—	0·39

Kubikzentimeter  $n_{25}^n$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>o</i> -Nitrotoluol . . .	2·20	2·98*	2·10
<i>p</i> -Nitrotoluol . . .	1·57	—	2·68

Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>o</i> -Nitrotoluol . .	1 : 0·95 : 1·35*	1 : 1·44 : 1·4*
<i>p</i> -Nitrotoluol . .	1 : 1·71	1 : 1·19

Verhältnis der Lichtwirkungen:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>o</i> -Nitrotoluol . . . .	(—0·10)	31·7
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . .	(+1·11)	1

12. 11.1 g *p*-Nitrotoluol, 12.3 g Nitro-*m*-xylol, mit je 20 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt (Reaktionsröhren gleich weit abgeblendet), an der Sonne im Lichtthermostaten bei 50° 15½ Stunden belichtet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten, verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Nitrotoluol..	0.18	0.30
Nitroxylol....	0.26	0.26

Kubikzentimeter  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Nitrotoluol..	1.63	2.90
Nitroxylol....	1.52	1.97

Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion		Lichtwirkungen	
	aktiver Sauerstoff	Acidität	aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>p</i> -Nitrotoluol..	1:1.78	1:1.6	2.8	(+0.12)
Nitroxylol....	1:1.30	1:1	1	(0)

13. 11.1 g *p*-Nitrotoluol, 7.5 g Toluol, mit je 20 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt (Reaktionsröhren gleich weit abgeblendet), an der Sonne im Lichtthermostaten bei 50° 16 Stunden belichtet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten (die Beleuchtung war bei dem Versuch sehr ungünstig), verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Nitrotoluol..	0.22	0.51
Toluol.....	0.12	0.15

Kubikzentimeter  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Nitrotoluol..	0.93	1.03
Toluol.....	0.74	0.84

Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . .	1 : 1·11	1 : 2·3
Toluol . . . . .	1 : 1·14	1 : 1·3

Verhältnis der Lichtwirkungen:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . .	1	9·7
Toluol . . . . .	1	1

14. 10 g Nitrobenzol, 11·1 g *o*-Nitrotoluol, mit je 20 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt (Reaktionsröhren gleich weit abgeblendet), an der Sonne im Lichtthermostaten bei 50° 14½ Stunden belichtet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten, verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{30}^{\circ}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet	Belichtet
Nitrobenzol . .	0·28	0·30
<i>o</i> -Nitrotoluol .	4·57	5·30

Kubikzentimeter  $n_{25}^{\circ}$ -Thiosulfatlösung

	Unbelichtet	Belichtet
Nitrobenzol . .	1·97	2·25
<i>o</i> -Nitrotoluol .	4·74	3·22

Verhältnis der

	Dunkel- zur Lichtreaktion		Lichtwirkungen	
	aktiver Sauerstoff	Acidität	aktiver Sauerstoff	Acidität
Nitrobenzol . .	1 : 1·14	1 : 1·07	(+0·28)	1
<i>o</i> -Nitrotoluol .	1 : 0·68	1 : 1·18	(-1·52)	36·5

15. 11·1 g *o*-Nitrotoluol, 11·1 g *m*-Nitrotoluol, mit je 20 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt (Reaktionsröhren gleich weit abgeblendet), an der Sonne im Lichtthermostaten bei 50° 16 Stunden belichtet, die gleichen Proben völlig abgeblendet im Lichtthermostaten, je eine gleiche Probe nicht belichtet und nicht erwärmt,\* verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{30}^{\circ}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>o</i> -Nitrotoluol . . . . .	0·28	0·31*	0·35
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	0·54	0·16*	0·81

Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>o</i> -Nitrotoluol . . . . .	2·78	2·85*	2·63
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	1·77	2·22*	1·96

Das hier verwendete *o*-Nitrotoluol stammte aus einer anderen Packung als das früher verwendete.

Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>o</i> -Nitrotoluol . . . . .	1 : 0·95 : 1·03*	1 : 1·25 : 1·1*
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	1 : 1·10 : 1·26*	1 : 1·5 : 0·3*

Verhältnis der Lichtwirkungen:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>o</i> -Nitrotoluol . . . . .	(-0·15)	1
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	(+0·19)	3·9

16. 11·1 *g* *p*-Nitrotoluol, 11·1 *g* *m*-Nitrotoluol, mit je 20 *cm*<sup>2</sup> Benzol verdünnt belichtet, zugleich mit den entsprechenden Blindproben wie beim vorigen Versuch, 16 Stunden im Lichtthermostaten, verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{30}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . . .	0·25	0·25*	0·33
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	0·31	—	0·31

Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet		Belichtet
	erwärmt	kalt	
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . . .	1·20	1·08*	2·22
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	1·08	—	1·44

Verhältnis der Dunkel- zur Lichtreaktion:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . . .	1 : 1·85 : 0·9*	1 : 1·33 : 1*
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	1 : 1·34	1 : 1

Verhältnis der Lichtwirkungen:

	Aktiver Sauerstoff	Acidität
<i>p</i> -Nitrotoluol . . . . .	2·83	(+0·08)
<i>m</i> -Nitrotoluol . . . . .	1	(0)

17. Eine größere Menge Xylol wurde  $8\frac{1}{2}$  Stunden vor der Quarzlampe belichtet. An vier folgenden Tagen wurden je  $10\text{ cm}^3$  der im Dunkeln verwahrten Substanz auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff geprüft und gefunden, daß dieser täglich um zirka  $10\%$  des Anfangsgehaltes abnimmt.

18. Je  $10\text{ cm}^3$  Xylol wurden 3, 6, 9 Stunden vor der Quarzlampe belichtet; der Verbrauch dieser und einer unbelichteten Probe betrug Kubikzentimeter  $n_{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
3 Stunden . . .	} 0·42 {	3·50
6 Stunden . . .		12·04
9 Stunden . . .		12·82

19. Eine größere Menge belichtetes Xylol wurde zuerst dreimal mit Sodalösung, dann dreimal mit Kalilauge ausgeschüttelt. Jede Lösung wurde auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff neben einer Blindprobe (Wasser mit saurer Jodkaliumlösung) geprüft. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{25}$ -Thiosulfatlösung:

Xylol . . . . .	1·55
Sodalösung . . . . .	1·35
Kalilösung . . . . .	4·50
Wasser . . . . .	0·70

20. Von einer größeren Menge belichteten Xylols wurde ein Teil 1 Stunde am Rückflußkühler unter Lichtabschluß gekocht. Je  $10\text{ cm}^3$  des gekochten, ungekochten und von

unbelichtetem Xylol wurden mit  $20\text{ cm}^3$   $n/_{30}$ -Kalilauge eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt, dann mit  $n/_{30}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert. In separaten Proben wurde der aktive Sauerstoff bestimmt. Es verbrauchten:

	Kubikzentimeter $n/_{30}$ -Kalilauge	Kubikzentimeter $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung
Xylol unbelichtet . . . . .	0·12	0·25
Xylol belichtet . . . . .	7·79	31·25
Xylol belichtet und gekocht . . . . .	6·94	25·60

21. Mit einer neuen Menge zu anderer Zeit belichteten Xylols wurde derselbe Versuch gemacht, jedoch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und 1 Stunde mit  $20\text{ cm}^3$   $n/_{30}$ -Kalilauge geschüttelt. Es verbrauchte:

	Kubikzentimeter $n/_{30}$ -Kalilauge	Kubikzentimeter $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung
Xylol unbelichtet . . . . .	0·07	0·55
Xylol belichtet . . . . .	5·98	28·85
Xylol belichtet und gekocht . . . . .	5·01	22·20

22. Von belichtetem Xylol wurden  $10\text{ cm}^3$  mit  $20\text{ cm}^3$   $n/_{30}$ -Kalilauge 3 Stunden geschüttelt, dann mit  $n/_{30}$ -Schwefelsäure zurücktitriert,  $10\text{ cm}^3$  mit  $n/_{30}$ -Kalilauge direkt titriert. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{30}$ -Kalilauge:

Xylol nach dem Schütteln . . . . .	6·01
Xylol sofort . . . . .	3·29

23. Von belichtetem und unbelichtetem Xylol wurden je  $10\text{ cm}^3$  mit je  $20\text{ cm}^3$  Wasser, je  $10\text{ cm}^3$  mit je  $20\text{ cm}^3$   $n/_{30}$ -Kalilauge 12 Stunden geschüttelt, dann 14 Stunden stehen gelassen, dann zugleich mit je  $10\text{ cm}^3$  unbehandeltem Xylol mit  $n/_{30}$ -Kalilauge, beziehungsweise  $n/_{30}$ -Schwefelsäure titriert. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{30}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet	Belichtet
Xylol mit Wasser geschüttelt . . . . .	0·24	1·70
Xylol mit KOH geschüttelt . . . . .	0·31	3·42
Xylol unbehandelt . . . . .	0·13	1·19

Diese Proben wurden dann zugleich mit zwei unbehandelten nicht titrierten Proben durch gleichzeitiges Schütteln mit saurer Jodkaliumlösung auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff geprüft. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
Xylol mit Wasser geschüttelt, titriert .....	0·50	35·78*
Xylol mit KOH geschüttelt, titriert.....	0·50	29·20*
Xylol unbehandelt, titriert .....	—	—
Xylol unbehandelt, nicht titriert .....	0·65	35·58*

(\* Hier wurde  $\frac{n}{10}$ - und  $\frac{n}{25}$ -Thiosulfatlösung verwendet, weshalb die Genauigkeit der Dezimalstellen nicht sehr groß ist.)

24. 10  $cm^3$  15 Stunden vor der Quarzlampe belichteten, 10  $cm^3$  belichteten und 7 Stunden am Rückflußkühler unter Lichtabschluß gekochten und 10  $cm^3$  unbelichteten *p*-Xylols wurden direkt mit  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge titriert. Je 10  $cm^3$  des belichteten gekochten und ungekochten *p*-Xylols wurden mit der gleichen Wassermenge eine Zeitlang erwärmt, dann direkt mit  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge titriert. 10  $cm^3$  des belichteten ungekochten Xylols wurden mit 20  $cm^3$   $\frac{n}{30}$ -Kalilauge 10 Stunden geschüttelt, dann 14 Stunden stehen gelassen und mit  $\frac{n}{30}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge:

<i>p</i> -Xylol belichtet .....	3·72*
<i>p</i> -Xylol belichtet, gekocht .....	3·03*
<i>p</i> -Xylol unbelichtet.....	0·37*
<i>p</i> -Xylol belichtet, mit Wasser erwärmt .....	3·70
<i>p</i> -Xylol belichtet, gekocht, mit Wasser erwärmt.....	2·80
<i>p</i> -Xylol belichtet, mit KOH geschüttelt .....	7·12

Die ersten drei Proben (\*) wurden nach der Titration neutral 3 Stunden geschüttelt, dann 14 Stunden stehen gelassen und geprüft, um wie viel die saure Reaktion zugenommen hatte. Es betrug die Zunahme der Acidität in Kubikzentimetern  $\frac{n}{30}$ -Kalilauge bei:

<i>p</i> -Xylol belichtet .....	0·10
<i>p</i> -Xylol belichtet, gekocht.....	0·12
<i>p</i> -Xylol unbelichtet .....	0·22

Nach dieser Titration wurde in denselben Proben durch Schütteln mit saurer Jodkaliumlösung (10 Stunden geschüttelt,

14 Stunden stehen gelassen) der aktive Sauerstoff bestimmt. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung:

<i>p</i> -Xylol belichtet . . . . .	28·25
<i>p</i> -Xylol belichtet, gekocht . . . . .	20·38
<i>p</i> -Xylol unbelichtet . . . . .	0·80

Neue Proben (je 10  $cm^3$  von derselben Charge), die in keiner Weise mit Wasser oder Kalilauge behandelt worden waren, wurden auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff durch vierstündiges Schütteln und 14stündiges Stehen mit saurer Jodkaliumlösung und Titration mit Thiosulfatlösung geprüft. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung:

<i>p</i> -Xylol belichtet . . . . .	30·57
<i>p</i> -Xylol belichtet, gekocht . . . . .	19·50
<i>p</i> -Xylol unbelichtet . . . . .	0·68

25. Je 10  $cm^3$  25 Stunden vor der Quarzlampe unter Kühlung (s. o.) bei 8 bis 10° belichteten und unbelichteten *p*-Xylols wurden direkt mit Kalilauge titriert. Zwei gleiche Proben wurden mit 20  $cm^3$   $n/_{30}$ -Kalilauge 6 $\frac{1}{2}$  Stunden geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen, dann mit  $n/_{30}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{30}$ -Kalilauge:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Xylol . . . . .	0·18	0·32
<i>p</i> -Xylol mit KOH geschüttelt . . . . .	0·86*	1·04*

In den mit \* bezeichneten Proben wurde nach der Titration mit Kali der noch vorhandene aktive Sauerstoff bestimmt, desgleichen in zwei neuen, mit Kalilauge nicht titrierten Proben. Es verbrauchten Kubikzentimeter  $n/_{25}$ -Thiosulfatlösung:

	Unbelichtet	Belichtet
<i>p</i> -Xylol mit KOH geschüttelt . . . . .	1·15	3·70
<i>p</i> -Xylol †† . . . . .	1·10	1·15

[†† Diese Proben wurden nicht zugleich mit den anderen, aber die gleiche Zeit mit saurer Jodkaliumlösung (6 $\frac{1}{2}$  Stunden) geschüttelt und stehen gelassen (12 Stunden).]

Da es bisher nicht möglich ist, sehr kleine Mengen von Alkoholen und Aldehyden zu bestimmen, so ermangelt dem Vorgang der Autoxydation die Klarheit und es lassen sich nur mit großer Vorsicht aus den Versuchen Schlußfolgerungen ziehen.

Vergleicht man zunächst das Benzol und seine Homologen, so ersieht man deutlich, daß sich Benzol nahezu passiv verhält, während die Reaktionsfähigkeit mit steigender Zahl der Methylgruppen rapid zunimmt. So lagert Xylol nicht die doppelte, sondern vielfache Menge Sauerstoff gegenüber dem Toluol an, und zwar ist es wieder das *p*-Xylol, das die größte Aktivität zeigt. Eine paraständige Methylgruppe muß also die Reaktionsfähigkeit einer zweiten erheblich steigern; das steht mit den Ausbeuten von Ciamician und Silber<sup>1</sup> im Einklang. Bei technischem Benzol habe ich eine starke Anlagerungsfähigkeit beobachtet; das dürfte auf den Thiophengehalt zurückzuführen sein und es läßt sich diese Eigenschaft als Reinheitsprobe für Benzol verwenden.

Bemerkenswert ist die Wirkung einer geringen Menge Nitrobenzol bei der Autoxydation von Toluol und Xylol im Lichte. Während Nitrobenzol selbst und in Benzol gelöst eine Reaktion von viel geringerer Größenordnung gibt, steigert es die Bildung von Peroxyden beim Xylol um das Mehrfache. Eine Deutung läßt sich bisher nicht angeben.

Ebenso wie sich *o*- und *p*-Nitrotoluol für sich unterscheiden, bringen sie auch, in geringer Menge beim Xylol anwesend, eine gleiche Wirkung hervor.

In demselben Maße wie der Gehalt an Peroxyden steigert sich die Acidität mit wachsender Methylgruppenzahl. Insofern die Acidität durch Peroxydverbindungen verursacht wird, darf sie bei Beurteilung der Oxydationsgeschwindigkeit nicht zur Sauerstoffzahl addiert werden. Wo aber, wie beim *o*-Nitrotoluol, durch Belichtung der Gehalt an aktivem Sauerstoff nicht steigt, ist sie mit Sicherheit als Oxydationswirkung für sich einzurechnen und auf die Bildung von Carbonsäuren zurückzuführen.

---

<sup>1</sup> L. c.

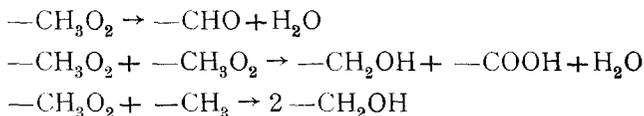
Aus Versuch 17 folgt eine relativ hohe Beständigkeit der Peroxyde im Dunkeln; auch die relativ geringe Abnahme des aktiven Sauerstoffes beim Behandeln im Dunkeln mit Wärme zeigt, daß die Sekundärreaktionen (Bildung saurer Produkte) wesentlich durch Lichtwirkung eingeleitet werden.

Kochen bewirkt eine Abnahme an aktivem Sauerstoff sowie der Acidität (vgl. im allg. Teil).

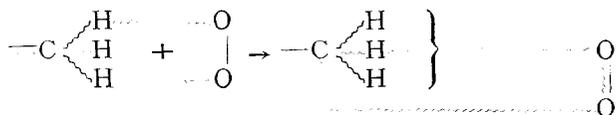
Schütteln mit Alkali bewirkt eine Abnahme an aktivem Sauerstoff, aber eine Zunahme der Acidität. Wasser übt diese Wirkung nicht aus.

Parallel mit diesem letzten Vorgang ist also die Wirkung bei der Belichtung zu setzen.

Im ersten Falle wird entweder Sauerstoff abgegeben oder es werden Alkohole und Aldehyde gebildet, wodurch die Acidität und der Gehalt an aktivem Sauerstoff abnimmt. Im zweiten Falle werden fixe Säuren gebildet. Eine bloße Verseifung anhydridartiger Peroxyde  $-\text{CH}_3 \text{ O}=\text{O} \text{ CH}_3-$  zu sauren Peroxyden  $-\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$  würde den Gehalt an aktivem Sauerstoff nicht vermindern. Durch die folgenden Bruttoformeln lassen sich alle diese Vorgänge reproduzieren.



Zieht man die Auffassung von Gebhard<sup>1</sup> heran, so ließe sich der Anlagerungsvorgang wie folgt formulieren:



Die valenzionisierende Kraft der Lichtstrahlen lockert die Bindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, insofern die Möglichkeit geboten wird, daß an einer anderen Stelle des Kernes

<sup>1</sup> l. c.

gegensätzliche Valenz leicht ionisierbar ist. Denkt man sich diese Ionisation fortgesetzt, so kann schließlich die Abtrennung eines Wasserstoffatoms zustande kommen und ein Gebilde, das analog den Persäuren gebaut ist, entstehen:  $-\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{OH}$ .

Jedenfalls ist hierdurch die Polarisation des Sauerstoffmoleküls ausgedrückt, was dem Umstande Rechnung trägt, daß Peroxyde bei Oxydationswirkungen stets 1 Atom Sauerstoff abzugeben pflegen.

Um zu entscheiden, inwiefern die verschiedenartige Bindung zwischen Seitenketten und Kernkohlenstoff variiert, ist es notwendig, verschiedenartige Substituenten in den Kern einzuführen.

Deutlich zeigt sich die Beeinflussung bei Einführung der Nitrogruppe.

Beim Nitrobenzol selbst muß man die Anlagerung an den Kern annehmen. Tritt beim Belichten die aktive Form der

Nitrogruppe auf (nach Gebhard)  $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ , so ist hierfür

in der Ortho- oder Parastellung freie Valenz verfügbar.

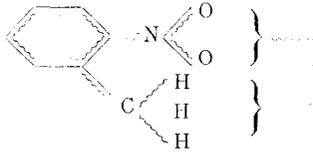
Die isomeren Nitrotoluole zeigen sich ganz verschieden in ihrem Verhalten beim Belichten mit Sauerstoff. Paranitrotoluol ist scheinbar am stärksten reaktionsfähig, ihm folgt Meta-, zuletzt Orthonitrotoluol. Dieses letztere wird wohl durch das Licht, ohne daß Sauerstoff hinzutritt, umgelagert.<sup>1</sup> Paranitrotoluol ist gegenüber Toluol in der Anlagerungsfähigkeit begünstigt, sobald die Nitrogruppe in die aktive Form übergeht, also in der Parastellung Wasserstoff ionisiert, was sich im Sinne Gebhard's folgendermaßen formulieren läßt:



Dieselbe günstige Konstellation liegt im Orthonitrotoluol vor; hier können aber die benachbarten antipoden Valenzkräfte gegenseitig zum Ausgleich kommen, wodurch zunächst durch

<sup>1</sup> Vgl. Sachs und Hilpert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 37, 3427 (1903).

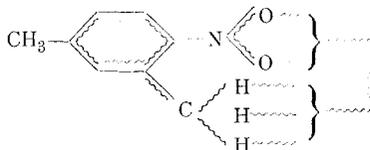
Ringschluß die Einwirkung von Sauerstoff gehemmt wird; dementsprechend zeigt sich beim Belichten hier eine starke Farbvertiefung, nicht so beim Paraderivat:



Das stimmt mit dem Befund überein, daß das Orthonitrotoluol bei der Oxydation sehr schlechte Ausbeuten an Aldehyd liefert. Die Steigerung der Aktivität kennzeichnet sich hier durch den Rückgang des Peroxydgehaltes beim Belichten.

Das Nitrometaxylyl zeigt deutlich die Eigenschaften der beiden Nitrotoluole vereint. Die Anlagerungsfähigkeit für Sauerstoff im Lichte ist gering, die Oxydation mit Chromsäure geht schlecht vonstatten. Wird diese aber gewaltsam herbeigeführt, so bleibt die zur Nitrogruppe in Orthostellung befindliche Methylgruppe unberührt, die paraständige Methylgruppe aber wird zum Teil gleich bis zur Carboxylgruppe oxydiert.

Die Ionisation der Nitrogruppe wird durch die orthoständige Methylgruppe unter Ringschluß kompensiert, weshalb die paraständige Methylgruppe in der Ionisation nicht mehr gefördert wird; dementsprechend zeigt Nitrometaxylyl wie das Orthonitrotoluol beim starken Belichten eine intensive Farbvertiefung.



Weiteren Versuchen ist es vorbehalten, diese Art der Deutung zu bekräftigen.

**Oxydation von Nitro-*m*-xylol<sup>1</sup> ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ )  
durch Chromsäure und Essigsäureanhydrid.<sup>2</sup>**

I. 10 g Nitro-*m*-xylol wurden in einem Gemisch von 250 g Essigsäureanhydrid, 125 g Eisessig und 37 g konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und das Gemisch mittels Eis auf 5° abgekühlt. Im Verlaufe von 7 Stunden wurden unter Benützung eines Rührwerkes 22 g krystallisierte Chromsäure allmählich eingetragen und die Temperatur auf 5 bis 10° erhalten. Nach weiterem zwölfstündigen Stehen war alle Chromsäure gelöst. Chromsulfat begann sich erst gegen Ende der Reaktion auszuscheiden. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein gelbes Öl aus, das durch Äther ausgeschüttelt wurde. Die Ätherlösung wurde durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert, mit Wasser gewaschen, dann abgedunstet. Es hinterblieb ein rubinrotes Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Öl, das die Aldehydacetate enthalten mußte, wurde mit Salzsäure (1 : 1) zuerst 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann im Dampfstrom destilliert; hierbei ging ein gelber, in der Vorlage wachsartig erstarrender Körper langsam über, der sich in Wasser etwas mit gelber Farbe löste. Im Kolben hinterblieb eine teerige Masse.

Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei der gelbe Körper spielend in den Äther überging, die Ätherlösung durch Schütteln mit Soda entsäuert und abgedunstet.

Das zurückbleibende gelbe Öl krystallisierte alsbald und wog 3 g. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Aceton; am besten krystallisiert man ihn aus Petroläther um, wobei er sich in kurzen, hellgelben, stumpfen, flachen Stäbchen vom Schmelzpunkt 64° ausscheidet; aus siedendem Wasser erhält man ihn fast farblos mit gleichem Schmelzpunkt.

<sup>1</sup> Diese Versuche wurden im I. chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt.

<sup>2</sup> Dieses Verfahren wurde von Thiele und Winter für Aldehyde, Lieb. Ann., 311, 358, angegeben.

I. 0·1748 g Substanz gaben 0·3680 g CO<sub>2</sub>, 0·0666 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2150 g Substanz gaben 0·4564 g CO<sub>2</sub>, 0·0842 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden: C 57·42, 57·90%, H 4·26, 4·38%; berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N  
(Nitrotoluylaldehyd): C 58·16%, H 4·27%.

Die erhaltene Substanz gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Essigsäure ab, ist also kein Aldehydacetat mehr. Die Indigoprobe mit Aceton und Natronlauge fällt negativ aus, während Nitrotoluylaldehyd<sup>1</sup> (CH<sub>3</sub> : CHO : NO<sub>2</sub> = 1 : 3 : 4) diese gibt. Die Substanz gibt mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein bei 108° schmelzendes Phenylhydrazon;<sup>2</sup> bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht nur eine bei 216 bis 218° schmelzende Säure.

0·1984 g Substanz gaben 0·3806 g CO<sub>2</sub>, 0·0698 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden: C 52·33%, H 3·93%; berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·  
(CH<sub>3</sub>)(COOH): C 53·02%, H 3·89%.

Von den zwei in Betracht kommenden Carbonsäuren schmilzt die 4-Nitro-1-methylbenzol-3-carbonsäure<sup>3</sup> bei 134°, die 6-Nitro-1-methylbenzol-3-carbonsäure<sup>4</sup> nach verschiedenen Angaben bei 211, 214, 217, 215 bis 216°.

Das Verhalten der hier erhaltenen Säure läßt ihre Identität mit der zweiten angeführten als sicher erscheinen. Dementsprechend kommt dem durch Oxydation von Nitro-*m*-xylo! erhaltenen Aldehyd die Formel



eines *p*-Nitro-*m*-toluylaldehyds, zu.

<sup>1</sup> Chem. Zentr., 1900 [2], 751; Jahresb. f. d. Fortschr. d. Chemie f. 1900, p. 1234.

<sup>2</sup> Der Aldehyd C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{CHO} \text{ (3)} \\ \text{NO}_2 \text{ (4)} \end{array} \right. \end{array}$  gibt ein bei 150° schmelzendes Phenylhydrazon. A. Reissert und J. Scherk, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 31, 393 (1898).

<sup>3</sup> W. Findeklee, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 38, 3553 (1905); Chem. Zentr., 1905 (2), 1681.

<sup>4</sup> Vgl. E. Müller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 42, 431 (1909); Chem. Zentr., 1909 (1), 846.

II. Nachdem der erste Versuch den erwarteten Nitroisophthalaldehyd nicht ergeben hatte, wurde versucht, mit der doppelten Menge Chromsäure zu oxydieren. 10 g Nitro-*m*-xylo, 250 g Essigsäureanhydrid, 125 g Eisessig und 37 g konzentrierter Schwefelsäure wurden auf 5° abgekühlt und im Verlauf von 3 Stunden unter Rühren 44 g Chromsäure in das Gemisch bei 5 bis 10° eingetragen. Nach weiterem 14stündigen Stehen wurde mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt weiter wie beim I. Versuch aufgearbeitet. Das erhaltene rohe Acetatöl erstarrte in diesem Falle nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei; die Krystalle wurden mit wenig kaltem Alkohol abgespült, auf Ton gepreßt (2·3 g) und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen hellgelben Nadelchen schmelzen bei 80 bis 82°, geben mit Aceton und Natronlauge keine Verfärbung, mit Phenylhydrazin in Alkohol keine dunkelgefärbte Lösung; erst nach mehrtägigem Stehen tritt ein Farbumschlag und zugleich geringe Abscheidung eines Phenylhydrazons ein. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt gibt die Substanz Essigsäure ab. Verseift man vollständig und treibt mit Dampf ab, so erhält man denselben bei 64° schmelzenden Aldehyd wie beim ersten Versuch.

Die bei 80 bis 82° schmelzende Substanz ist somit als das Diacetat des *p*-Nitro-*m*-toluylaldehyds aufzufassen.

I. 0·2094 g Substanz gaben 0·4103 g CO<sub>2</sub>.

II. 0·2064 g Substanz gaben 0·4052 g CO<sub>2</sub>, 0·0881 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden: C 53·52, 52·55%; H 4·78%; berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N:  
C 53·91%, H 4·91%.

Die bei beiden Versuchen zum Entsäuern des rohen Aldehydacetatöls verwendeten Sodalösungen wurden auf einen eventuellen Gehalt an Carbonsäuren geprüft. Beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen in einem Falle 2 g, im zweiten Falle 2·3 g betrug. Beim Ausäthern der Lösungen konnte ungefähr die gleiche Menge dieser Substanz noch gewonnen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle konnte eine farblose, bei 219 bis 220° schmelzende Carbonsäure erhalten werden,

die sich durch den Mischschmelzpunkt mit der aus dem *p*-Nitro-*m*-toluylaldehyd durch Oxydation erhaltenen 6-Nitro-1-methylbenzol-3-carbonsäure als identisch erwies.

Die in Th. Weyl's Methoden der Organischen Chemie, II. Bd., I. Abt., p. 7, nach der oben genannten Abhandlung von Thiele und Winter gemachte Angabe, daß bei Verwendung von Chromsäure in Essigsäureanhydrid als Oxydationsmittel die Oxydation infolge der Acetatbildung nicht weiter als bis zur Aldehydgruppe schreite, läßt sich also nicht als allgemein gültig ansehen.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder für sein Entgegenkommen und für seine Unterstützung meiner Versuche, sowie Herrn K. Gebhard für seine bereitwilligen Aufklärungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.