

Versuch 2. Benzyliden-Acetessigester vom Schmp. 78° wurde 40 Minuten auf 90° erwärmt. Es liess sich in der Schmelze nach dem Lösen in Alkohol Anilin leicht nachweisen.

Das geschmolzene Präparat erstarrte beim Erkalten wieder. Nach drei Tagen wurde der Schmelzpunkt genommen: die Probe sinterte von 72° an und schmolz bei $80-82^{\circ}$. Es konnte also die Angabe von Schiff¹⁾, dass das bei 78° schmelzende Isomere sich durch »längeres Erwärmen über den Schmelzpunkt« in das bei 95° schmelzende Isomere verwandele, nicht bestätigt werden.

Bei dem Erstarren hatte sich das abgespaltene Anilin wieder abgelagert, da mit Chlorkalk keine Farbreaction erhalten wurde.

Die letzten Versuche scheinen mir von besonderer Wichtigkeit zu sein. Denn sie sprechen keineswegs für die Schiff'sche Auffassung, dass die Schmelzpunktsänderungen nach dem Schmelzen und Wiedererstarren oder nach dem Umlösen auf eine Umlagerung desmotropen Formen zurückzuführen seien. Mit grösserem Rechte liessen sich die Schmelzpunktsänderungen durch die Zersetzungen, wie sie durch die obigen Versuche nachgewiesen sind, erklären. Hierüber können aber nur weitere Forschungen Klarheit schaffen.

Es zwingt demnach keine einzige Thatsache zur Annahme desmotropisomerer Benzylidenanilin-Acetessigester. Noch weniger sind die auf dieser unsicheren Grundlage aufgebauten Schlussfolgerungen Schiff's bezüglich der Scheidung der beiden desmotropisomeren Formen des Acetessigesters aufrecht zu erhalten.

648. Julius Meyer: Ueber die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls²⁾.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. November 1902.)

Im Verlaufe einer noch nicht beendigten Untersuchung über die hydroschweifige Säure fand ich an mehreren Stellen der hierauf bezüglichen Literatur die Angabe, dass ammoniakalisches Kupferoxydul beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser doppelt soviel Sauerstoff aufnimmt als erforderlich ist, um in Kupferoxyd überzugehen. Diese Beobachtung scheint von Schützenberger und Riesler³⁾ gemacht zu sein, und ihre Angabe ist dann ohne weitere Controlle von anderen

¹⁾ Diese Berichte 31, 208 [1898].

²⁾ Bernthsen, diese Berichte 13, 2277 [1880].

³⁾ Schützenberger und Riesler, diese Berichte 6, 678 [1873]; *Bull. soc. chim.* 20, 145.

Autoren als richtig angenommen worden, so von Tiemann und Preusse¹⁾, von König und Krauch²⁾, sowie von Engler³⁾.

Schützenberger ist der Meinung, dass aus der nicht zur Oxydation des Kupferoxyduls verbrauchten Hälfte des absorbierten Sauerstoffes sich Wasserstoffsuperoxyd gebildet habe, eine Erscheinung, die bekanntlich von Schönbein bei vielen Oxydationen nachgewiesen worden ist. König und Krauch stellen das Kupferoxydul mit dem Indigo in Parallele, bei dessen Autoxydation allerdings nach den Untersuchungen von J. Herzog⁴⁾ eine der oxydirten Substanz äquivalente Menge Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Engler nimmt seiner Theorie gemäss an, dass sich ein superoxydartiger Körper bilde, dessen zweite Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs erst beim Erwärmen zur Action gelangt. Da ich es nun für sehr unwahrscheinlich hielt, dass neben dem so energisch reducirenden Kupferoxydul Wasserstoffsuperoxyd oder ein anderes, leicht zersetzliches Superoxyd beständig sein könne, da ich ferner nirgends experimentelle Belege für die oben gemachte Angabe finden konnte, und da wegen des Verhältnisses dieses Stoffes zu der oben angedeuteten Arbeit völlige Klarheit über das Verhalten der Kupferoxydulsalze bei der Oxydation erforderlich war, so habe ich die Schützenberger'schen Beobachtungen wiederholt und bin zu anderen Resultaten bezüglich der Interpretation der Versuche gekommen, als die oben genannten Autoren. Am Schluss werde ich darzulegen versuchen, aus welchen Gründen Schützenberger zu seiner irrtümlichen Ansicht gekommen ist.

Um zu leicht zu übersehenden Resultaten zu kommen, ging ich bei meinen Versuchen von einer ammoniakalischen Lösung von 4.469 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 L. Wasser aus. Beim Uebergang in die Oxydulverbindung geben 100 ccm dieser Lösung 10 ccm Sauerstoff ab, und dem entsprechend nehmen 100 ccm der reducirten, farblosen Kupfernitriollösung 10 ccm Sauerstoff auf, wenn nur die Oxydverbindung entsteht. Bildet sich aber, gemäss der Schützenberger'schen Ansicht, auf ein Molekül Cu_2O noch ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd, dann müssen 20 ccm Sauerstoff verbraucht werden.

Kupfersulfatlösung wird in der Siedehitze durch Sulfite unter Entfärbung reducirt. Die Reaction scheint bei Luftabschluss so gut wie quantitativ, bis zum völligen Verbrauch des Sulfits vor sich zu gehen. Es wurden 0.730 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ccm Wasser gelöst und je zur Hälfte unter Zusatz von etwas Ammoniumchlorid mit soviel der oben angegebenen Kupfersulfatlösung zum gelinden Sieden erhitzt, bis

¹⁾ Tiemann und Preusse, diese Berichte 12, 1768 [1879].

²⁾ König und Krauch, Zeitschr. für analyt. Chem. 19, 259.

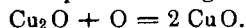
³⁾ Engler, diese Berichte 33, 1102 [1900].

⁴⁾ H. Herzog, Diss. Gött. 1901.

keine Entfärbung mehr eintrat. Es wurden 156 und 164 ccm Lösung verbraucht, entsprechend 15.6 und 16.4 ccm Sauerstoff. Theoretisch waren 16.2 ccm erforderlich. In der ganz schwach blau gefärbten Lösung konnte Sulfit nicht mehr nachgewiesen werden. Der Zusatz von Salmiak, resp. Salzsäure zu der ammoniakalischen Kupfervitriollösung ist nothwendig, da sonst häufig eine geringe Abscheidung von Kupfer stattfindet. Auf gleiche Weise wurde nun eine grössere Quantität ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung hergestellt, dessen äusserst schwache Blaufärbung auch beim längeren Kochen unter Ausschluss der Luft constant blieb.

Zuerst wurde das Verhalten des Kupferoxydulsalzes gegen Wasserstoffsuperoxyd untersucht. Das Resultat war, dass selbst bei der Temperatur des schmelzenden Eises sofort Blaufärbung eintrat. Dabei treten Sauerstoffbläschen auf, die jedoch auf die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Alkali zurückzuführen sind. Es ist also Wasserstoffsuperoxyd neben Kupferoxydulsalzen nicht beständig. Auf die Möglichkeit einer intermediären Entstehung wird weiter unten eingegangen werden.

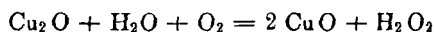
Es wurde nun das Verhalten der Cuprosalzlösung gegen Luft festgestellt. Zu diesem Zwecke benutzte ich den von Manchot und Herzog¹⁾ angegebenen Apparat mit geringfügigen Aenderungen. Es wurden je 100 ccm Cuprosalzlösung mit etwas Wasser verdünnt und in dem Apparate mit Luft geschüttelt. Die Volumabnahme beim einfachen Uebergange in die Cuprerverbindung ist theoretisch 10 ccm.



Verbraucht wurden

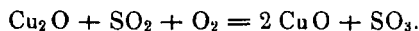
11.4, 10.8, 9.6, 10.4, 9.3, 11.8 ccm,

und zwar war die Volumänderung im Allgemeinen nach 25–30 Min. constant geworden. Bei der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung



hätten die doppelten Volumina gefunden werden müssen.

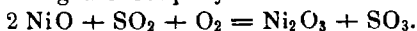
Aus welchem Grunde hat nun aber Schützenberger stets eine zu grosse Sauerstoffaufnahme beobachtet? Er hatte seine Cuprosalzlösung durch Reduction des Vitriols mit Natriumhydrosulfit erhalten. Diese Verbindung geht dabei in Sulfit über, und auf der Anwesenheit des Sulfits beruht die Absorption des zweifachen Sauerstoffquantums. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Analoge Erscheinungen, bei denen ein leicht oxydabler Stoff die Oxydation eines minder leicht oxydablen veranlasst, sind schon

¹⁾ Manchot und Herzog, Ann. d. Chem. 316, 318.

von Schönbein¹⁾, Wicke²⁾, Jorissen³⁾ und Anderen untersucht worden. Uebereinstimmend mit meinen Versuche ist derjenige Haber's⁴⁾, der Nickelhydroxydul mit einer Lösung von Natriumsulfit in einer grossen Flasche schüttelte. Binnen einer Minute trat Schwarzfärbung durch Bildung des Sesquihydrates ein.



Zur Ausführung der Oxydation wurde eine bestimmte Menge Natriumsulfitlösung in die Oxydationsflasche gegeben und der Scheide-Trichter mit der Cuprolösung gefüllt. Nach Feststellung des Volumens wurde gemischt und geschüttelt.

Cu_2O	Na_2SO_3	Volumabnahme	Zeit
100 ccm	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$ auf 1 CuSO_4	23.6 ccm	30 m
100 »	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$ auf 1 CuSO_4	22.3 »	30 m
100 »	Ueberschuss	42 »	1 ^h
100 »	»	46.3 »	1 ^h 30 ^m
100 »	»	53.6 »	4 ^h

Sind Kupferoxydul und Sulfit in äquivalenten Mengen zugegen, dann geht die Sauerstoffabsorption rasch vor sich, und die Volumabnahme hat bald ein Ende erreicht. Bei einem Ueberschuss von Sulfit aber geht von diesem Momente an die Sauerstoffaufnahme langsamer vor sich. Immerhin ist aber auch bei Gegenwart von etwas Alkohol⁵⁾ eine Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber reinen Sulfitlösungen nicht zu verkennen. Die Kupfersalze, speciell das Kupferchlorid⁶⁾, scheinen also eine katalytische Wirkung auf das System Sauerstoff + Sulfit auszuüben, und hier dürfte wohl auch der Schlüssel zur Erklärung des Deacon-Processes zu suchen sein.

Aus Vorstehendem erklärt sich nun auch das Verhalten einer Kupfersulfatlösung, welche durch Natriumhydrosulfit entfärbt worden ist. Eine constante Volumabnahme ist auch hier schwierig zu erreichen, weil das Sulfit, wie ich eben gezeigt habe (auch auf Zusatz von etwas Alkohol, Aceton etc.), sich unter dem Einflusse des Cuprials langsam weiteroxydirt. Es verbrauchten 100 ccm einer durch Hydrosulfit entfärbten Kupfervitriollösung 37.2, 43.7, 29.6 ccm Sauerstoff, wobei das Ende der Oxydation allerdings nicht abgewartet wurde.

Es wurde nun versucht, an Stelle des Natriumsulfits eine andere Substanz als Acceptor zu verwenden, und zwar benutzte ich eine

¹⁾ Mohr, Lehrb. anal. Titrimeth. [1855], 271.

²⁾ Wicke, Zeitschr. für Chem. 1865, 89, 305.

³⁾ Jorissen, Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 667.

⁴⁾ Haber, Zeitschr. für physikal. Chem. 35, 81.

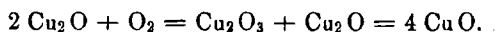
⁵⁾ Bigelow, Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 493.

⁶⁾ L. Meyer und Binnecker, diese Berichte 20, 3058 [1887].

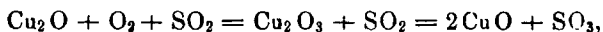
alkalische Lösung von arseniger Säure, die bekanntlich gegen Luft beständig ist. Der Zusatz dieser Substanz hatte aber keinen bedeutenden Einfluss auf die Oxydationsverhältnisse, wie wohl in Anbetracht des Verhaltens eines Gemisches von Sulfit und Arsenit zu erwarten gewesen war. Die Sauerstoffabsorption war nur wenig grösser als bei reiner Kupferoxydul-Lösung, erreichte aber niemals den doppelten theoretischen Werth wie beim Sulfit.

Zum Schluss prüfte ich noch die Angabe Schützenberger's, welche auch von Engler¹⁾ angeführt wird, dass eine in der Kälte durch Luft oxydirte Kupferoxydul-Lösung bei einer Temperatur von 40–50° das gleiche Quantum der farblosen Lösung in Kupferoxydul überführen könne. Es wurden 100 ccm Oxydulsalzlösung bei 13° mit Luft geschüttelt. Die Volumabnahme betrug 10.9 ccm. Dann wurde die Luft in dem Apparate vollständig durch Wasserstoff verdrängt, indem derselbe 1³/₄ Std. in raschem Tempo hindurchgeleitet wurde. In dem Scheidetrichter wurden nur 100 ccm farbloser Oxydulsalzlösung gegeben, das Ganze bei offenem Bürettenhahn auf circa 50° erwärmt und gemischt. Nachdem die Temperatur wieder auf 13° gesunken war, wurde der Wasserstoff im Scheidetrichter wieder durch Luft ersetzt und geschüttelt. Die Volumabnahme betrug 8.8 ccm. Der Versuch wurde noch einmal mit 200 ccm oxydirter Kupferoxydul-Lösung wiederholt, aber das Resultat war dasselbe. Demnach bildet sich kein beständiges Superoxyd, wie es ja auch schon aus der Volumabnahme klar hervorgeht.

Zieht man die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchungen in Betracht, so ergibt sich, dass eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd kaum anzunehmen ist, eher die Entstehung eines Superoxydes, das aber im Augenblicke seiner Bildung auch schon durch ein zweites Molekül Kupferoxydul (zerlegt) reducirt wird.



An Stelle des zweiten Moleküls Oxydul kann auch ein Molekül Natriumsulfit treten:



obwohl auch der Mechanismus der Reaction durch Auftreten eines Sulfitsuperoxyds nach Jorissen erklärt werden könnte. Hingegen können schwache Reducionsmittel, wie Arsentrioxyd, nicht für das kräftig reducirende Kupferoxydul eintreten.

Da die Oxydation des sulfitfreien Kupferoxyduls demnach ganz einfach verläuft, kann man dasselbe auch zur Bestimmung von Wasser gelöstem Sauerstoff verwenden an Stelle der von Tiemann

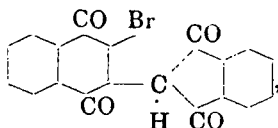
¹⁾ Engler, loc. cit.

und Preusse u. A. empfohlenen Indigweisslösung, indem die oxydierte Lösung durch hydroschwefligsaures Natrium zurücktitriert wird. Ob aber die Schützenberger-Riesler'sche Methode hierdurch vereinfacht wird, glaube ich nicht behaupten zu können.

549. Wilh. Stadler: Ueber Naphtochinondiketohydrinden.

(Eingegangen am 6. November 1902.)

Da das von Liebermann und Lanser¹⁾ durch Einwirkung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester auf Dibromnaphtochinon dargestellte Bromnaphtochinondiketohydrinden,



wegen der in demselben Molekül vorhandenen vier Ketogruppen ein gewisses Interesse beansprucht, und um der Frage näher zu treten, ob hier eine tautomere Formel anzunehmen sei, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann diese Verbindung etwas eingehender zu untersuchen.

Für die Darstellung der Verbindung habe ich das Verfahren von Liebermann und Lanser etwas modificirt: 2.8 g (etwas weniger als 2 Atome) Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine innige Mischung von 20 g Dibrom- α -naphtochinon und 10 g Diketohydrinden zugesetzt; die Flüssigkeit wird grün, violett, endlich blau; ist diese Farbe erreicht, so wird abfiltrirt und mit 50-procentiger Essigsäure gefällt. So erhielt ich die Verbindung fast rein in 70–80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol, Chloroform schwer löslich und stellt eine schwache Säure dar. Mit wässriger Natriumacetatlösung gekocht, geht sie in ihr blaues Natriumsalz über, welches für die Analyse so dargestellt wurde, dass man zur Lösung der Säure in Benzol etwas weniger als ein Mol.-Gew. Natrium-Alkoholat hinzufügte. Dabei fällt das Salz in blauen Flocken aus, welche beim Trocknen grün metallglänzend werden.

0.2528 g Sbst.: 0.0452 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_8\text{O}_4\text{BrNa}$. Ber. Na 5.69. Gef. Na 5.78.

Trocknes Ammoniakgas, in die Benzollösung der Säure geleitet, giebt ein schön blaues Ammoniumsalz, das an der Luft oder beim

¹⁾ Diese Berichte 34, 1553 [1901].