

Durch Benzoylierung dieser Base in Pyridin erhielt ich aus Alkohol breite Tafeln mit stumpfen Enden, die konstant scharf bei 178—179° schmelzen.

0.0861 g Sbst.: 0.2511 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₀H₁₇.NH.CO C₆H₅. Ber. C 79.38, H 8.95.

Gef. » 79.53, » 9.16.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoffsäure an Dihydroterpenylamin ergab wieder dasselbe Hydrochlorprodukt wie aus Dihydrocarvylamin.

Oxydation des Benzoyl-dihydro-carvylamins mit Ozon.

2 g Benzoylkörper wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert und bis zur Lösung mit Ozon behandelt. Die Reaktionsmasse wurde dann zur Zersetzung auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel eine weiße Masse aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218—219° schmilzt.

0.1240 g Sbst.: 0.3362 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 781 mm).

C₉H₁₅.NH.CO C₆H₅. Ber. C 74.13, H 8.10, N 5.40.

Gef. » 73.93, » 8.13, » 5.66.

Der Körper besitzt Ketoneigenschaften und ist deshalb *1-Methyl-2-benzoylamin-4-äthanoyl-cyclohexan* anzusprechen.

Es sollen besonders die Terpene, welche sich bei der Zersetzung des Dihydroterpenylamin-chlorhydrats und -phosphats bilden, noch eingehend untersucht werden.

331. C. Tubandt und W. Riedel: Über Superoxyde.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Unter gleichem Titel hat Tanatar¹⁾ in diesen Berichten eine Reihe von Mitteilungen veröffentlicht, in denen er die Ansicht vertritt, daß zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der sogenannten echten und unechten Superoxyde es vielleicht nicht nötig ist, konstitutionelle Unterschiede anzunehmen, sondern daß dazu thermochemische Gründe ausreichen könnten. Neben einer Reihe von Versuchen, die für die intermediäre Bildung zwar nicht direkt von Wasserstoffsuperoxyd, aber von Salzen desselben aus unechten Superoxyden sprechen könnten, führt

¹⁾ B. 33, 205 [1900]; 36, 1893 [1903]; 42, 1516 [1909].

er als direkten Beweis für seine Anschauung die interessante Beobachtung an, daß das gewöhnliche, durch Oxydation von Nickelhydroxydul mit Hypobromit dargestellte Nickelsuperoxyd die Reaktion der echten Superoxyde gibt, d. h. bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd bildet. Da Nickelsuperoxyd das einzige unechte Superoxyd ist, bei dem eine solche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erwartet werden kann, weil es unter jenen allein bei der Salzbildung die zur Wasserstoffsuperoxyd-Bildung erforderliche Wärmemenge zu entwickeln vermag, erscheint die einwandfreie Sicherstellung der Reaktion natürlich besonders wünschenswert.

Aber auch abgesehen von den Betrachtungen Tanatars ist diese Reaktion des Nickelsuperoxydes für die Superoxydfrage von besonderem Interesse. Pellini und Meneghini¹⁾ haben eine grün gefärbte Verbindung $\text{NiO}_2, a\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, die sie dem gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyd als echtes Superoxyd des Nickels gegenüberstellen, so daß also hier ein Fall, und zwar der einzige dieser Art, vorläge, daß von einem Metalloxyd die Existenz zweier Isomerer, die durch die Strukturbilder $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ und $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ dargestellt werden könnten, experimentell nachgewiesen wäre. Wenn nun aber beide Verbindungen bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd geben, so wäre, wie jüngst auch schon von Ebler und Krause²⁾ hervorgehoben wurde, eigentlich ein charakteristischer Unterschied zwischen ihnen nicht vorhanden, und damit auch kein ausreichender Grund, sie als verschiedene Isomere im Sinne obiger Formelbilder zu betrachten; es sei denn, daß das schwarze Nickelsuperoxyd wirklich, wie Tanatar angibt, die Fähigkeit besitzt, bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd neu zu bilden, nicht abzuspalten wie die echten Superoxyde, sodaß das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds bei der Umsetzung beider Superoxyde also ganz verschiedenen Reaktionen zuzuschreiben wäre.

Bei einer ausführlicheren Experimentaluntersuchung des Nickelsuperoxydes hatten wir Veranlassung, uns auch mit den Versuchen Tanatars näher zu beschäftigen; wir gelangten dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen.

Versetzt man Nickelsuperoxyd, in Wasser möglichst fein suspendiert, mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, die tatsächlich aus Jodkalium Jod ausscheidet und eine gewisse kleine Menge verdünnter Permanganatlösung entfärbt; die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktionen mit Titandioxyd und mit Chromsäure und Äther sind uns dagegen niemals gelungen. Entgegen der Ansicht Tanatars sind

¹⁾ Z. a. Ch. **60**, 178 [1908].

²⁾ Z. a. Ch. **71**, 153 [1911].

wir der Meinung, daß auch die erstangeführten Reaktionen nicht auf Wasserstoffsuperoxyd, sondern auf Perschwefelsäure bzw. Carosche Säure zurückzuführen sind, so unwahrscheinlich deren Bildung unter den eingehaltenen Bedingungen zunächst auch zu sein scheint. Mit stärkerer Schwefelsäure oder mit Kaliumhydrosulfat wird, wie wir fanden, namentlich Carosche Säure durch Nickelsuperoxyd in deutlich nachweisbarer Menge leicht gebildet, so daß ihr spurenweises Auftreten auch unter den von Tanatar eingehaltenen Bedingungen nicht überraschen kann. Auch die Beständigkeit der Perschwefelsäure und Caroschen Säure wird häufig unterschätzt. Für unsere Ansicht spricht denn auch die Tatsache, daß die Jodausscheidung selbst bei noch weiterer Verdünnung der Lösungen fast augenblicklich erfolgt, während Wasserstoffsuperoxyd in so starker Verdünnung, wie sie hier in Frage kommt, mit Jodwasserstoff verhältnismäßig langsam reagiert. Daß die Lösungen auch Permanganat entfärben, wäre dann allerdings nicht erklärt. In Wirklichkeit findet eine Umsetzung von Permanganat aber auch gar nicht statt, es wird nur durch die grüne Nickelfarbe der Lösung verdeckt. Auch gewöhnliche verdünnte Lösungen von Nickelsulfat verbrauchen scheinbar Permanganat: 0.5 g krystallisiertes Nickelsulfat oder -nitrat, in 100 ccm Wasser gelöst, etwa 10—15 Tropfen n_{100} -Permanganatlösung, also das Maximum dessen, was Tanatars Lösungen, in denen er Wasserstoffsuperoxyd annimmt, verbrauchen. Wir haben deshalb die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd in den mit Nickelsuperoxyd erhaltenen Lösungen in der Weise durchgeführt, daß zu einem Teil der Flüssigkeit Jodkalium direkt, zu einem zweiten gleichen Teil erst 1 ccm n_{100} -Permanganatlösung und dann Jodkalium hinzugefügt und dann in beiden Lösungen das ausgeschiedene Jod mittels n_{100} -Thiosulfatlösung bestimmt wurde; der Mehrverbrauch der mit Permanganat versetzten Lösung entsprach stets genau der zugefügten Permanganatmenge. Die Lösungen können also keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd enthalten haben¹⁾.

In weit größerer Menge als bei der Umsetzung mit Schwefelsäure wird nun aber nach Tanatar Wasserstoffsuperoxyd erhalten, wenn man Nickelsuperoxyd auf Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Cyankalium einwirken läßt; die hierbei auftretenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sind so groß, daß analytische Schwierigkeiten der geschilderten Art hier nicht bestehen; die Reaktion mit Titan gelingt stets völlig einwandfrei. Aber auch hier kommen wir in Bezug auf die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes zu einem wesentlich anderen Ergebnis, nämlich dahin, daß es nicht dem Nickelsuperoxyd

¹⁾ Vergl. auch Pellini und Meneghini, a. a. O.

entstammt, noch von diesem neu gebildet wird, sondern erst nach erfolgter Umsetzung desselben mit der Cyanwasserstoffsäure durch die autoxydierende Wirkung der gebildeten komplexen Nickelcyanverbindung entsteht.

Man verfährt nach Tawatar wie folgt: Zu einer Lösung von 0.5—1 g Cyankalium in etwa 50 ccm Wasser wird so viel verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, daß die Hälfte des Cyankaliums zersetzt wird, in diese Lösung dann so lange Nickelsuperoxyd eingetragen, als es sich rasch auflöst, dann durch Ansäuern mit Schwefelsäure Nickelcyanid ausgefällt und abfiltriert. Das farblose Filtrat zersetzt Jodkalium, entfärbt bis 12 ccm $\frac{n}{100}$ -Permanganatlösung und gibt mit Titan deutlich die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, welche nicht mehr auftritt, wenn erst mit Permanganat titriert wurde. Unsere Versuche bestätigten diese Beobachtungen, häufig konnten wir sogar einen noch erheblich größeren Verbrauch an Permanganat konstatieren.

Nun ist es jedoch niemals möglich, aus einer cyankalischen Lösung durch Ansäuern das Nickel vollständig als Cyanid auszufällen, die gleichzeitig freiwerdende Cyanwasserstoffsäure hält je nach ihrer Menge stets einen größeren oder kleineren Teil desselben als Nickelcyanwasserstoffsäure in Lösung, auch die völlig farblosen Lösungen enthalten stets eine gewisse Menge dieser komplexen Verbindung. Man kann nun leicht beobachten, daß Lösungen, die nach dem Ansäuern noch so viel Nickel in Form jener komplexen Verbindung enthalten, daß sie noch deutlich gefärbt sind, die Titaureaktion entweder gar nicht oder nur äußerst schwach geben, daß die Reaktion jedoch sofort sehr kräftig auftritt, sobald sich das Nickel nach längerem Stehen oder weiterem Zusatz von Säure bis auf einen kleinen Rest ausgeschieden hat. Das Wasserstoffsuperoxyd ist also gar nicht bei der Umsetzung des Nickelsuperoxydes mit Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium entstanden, sondern wird erst später, und zwar deutlich nachweisbar erst nach Zerstörung des größten Teiles des Nickelcyankomplexes gebildet.

Das läßt sich leicht nachprüfen. Löst man in der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumcyanidlösung nicht Nickelsuperoxyd, sondern Nickelhydroxydul oder gibt auch zu der Lösung irgend ein Nickelsalz und verfährt im übrigen wie oben, so beobachtet man genau dasselbe wie dort: die ursprünglich keine oder nur sehr schwache Oxydationswirkung aufweisenden Lösungen geben nach der Ausfällung des größten Teiles des Nickelcyanids alle mit Titan kräftige Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds auf einen Autoxydationsvorgang zurückzu-

führen ist. Die autoxydierende Wirkung des Nickelhydroxyduls ist seit langem bekannt; man weiß, daß feuchtes Nickelhydroxydul beim Stehen an der Luft die Fähigkeit erlangt, Jod in Freiheit zu setzen und daß alkalihaltiges Hydroxydul bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Sulfit an der Luft in schwarzes Oxyd übergeht. Während hier aber als Produkt des Autoxydationsvorganges nur das Oxyd auftritt, das Wasserstoffsuperoxyd dagegen zur Oxydation des Sulfits verbraucht wird, tritt bei der Autoxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure umgekehrt nur das Wasserstoffsuperoxyd in die Erscheinung während die Nickelverbindung keine unmittelbar erkennbare Veränderung erleidet, da Verbindungen eines höherwertigen Nickels unter diesen Bedingungen natürlich nicht beständig sein können, sondern sofort nach ihrer Bildung teils durch freiwilligen Zerfall, teils durch Reaktion mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Nickelverbindungen übergehen. Nur unter besonderen Verhältnissen, und vor allem erst in ganz verdünnten Lösungen tritt die letztgenannte Reaktion so stark zurück, daß größere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd der Zersetzung entgehen und deutlich nachgewiesen werden können; das ist offenbar auch der Grund, daß diese Autoxydationsvorgänge bei der Nickelcyanwasserstoffsäure bisher der Beobachtung entgangen sind. Auch bei anderen Autoxydationsvorgängen, besonders beim Kobaltocyankalium¹⁾, ist eine solche Abhängigkeit der Menge des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds von der Konzentration und anderen äußeren Bedingungen festgestellt und ihre Ursache in dem mehr und minder starken Hervortreten solcher Nebenreaktionen erkannt worden.

Noch verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß in den sauren, noch reichliche Mengen der komplexen Nickelcyanwasserstoffsäure enthaltenden Lösungen, die keine deutliche Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion mit Titan erkennen lassen, diese sofort kräftig hervortritt, wenn man einige Tropfen Permanganatlösung hinzufügt. Wir haben hier also den interessanten Fall vor uns, daß in saurer Lösung unter Vermittlung der Nickelcyanwasserstoffsäure aus Permanganat Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird. Die Reaktion wird noch verstärkt, wenn man der Lösung das Titan vor Zusatz des Permanganats zufügt; da die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Titan offenbar schneller verläuft als diejenige mit Permanganat, wird das gebildete Wasserstoffsuperoxyd von dem Titan sofort weggefangen und dadurch der Wiederzerlegung durch die momentan immer im Überschuß vorhandene Permangansäure entzogen. Zugleich ergibt sich hieraus aber auch, daß der Permanganat-Verbrauch der nach Tanatar erhaltenen

¹⁾ Manchot, B. 33, 3183 [1900].

Lösungen nicht ausschließlich dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden kann; auch freie Nickelcyanwasserstoffsäure, die wie oben erwähnt, stets in kleinen Mengen auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, entfärbt Permanganatlösung sehr rasch im Gegensatz zu freier Blausäure, die gegen Permanganat verhältnismäßig sehr beständig ist. Durch die Gegenwart von Titan wird die Oxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure noch erheblich beschleunigt, während der Blausäure gegenüber ein solcher katalytischer Einfluß des Titans nicht bemerkbar wird.

Es besteht nach dem Mitgeteilten also kein Grund, eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Nickelsuperoxyd anzunehmen und damit dem Nickelsuperoxyd eine Sonderstellung unter den unechten Superoxyden einzuräumen. Damit ist aber der von Tanatar vertretenen Ansicht über die Konstitution der echten und unechten Superoxyde die wichtigste experimentelle Grundlage entzogen, dagegen die fundamentale Verschiedenheit des gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyds von der von Pellini und Meneghini dargestellten Verbindung sichergestellt. Die interessante Tatsache, daß von dem Nickel zwei isomere Oxyde im Sinne der obigen Formelbilder existieren können, erscheint von dieser Seite her also experimentell wohl begründet, dagegen wird es zur endgültigen Entscheidung der Frage noch einer Prüfung des bereits von Tanatar erhobenen Einwandes bedürfen, daß das von P. u. M. erhaltene Produkt möglicherweise nicht ein echtes Salz des Wasserstoffsuperoxydes, sondern eine Molekularverbindung desselben mit Nickelhydroxydul darstellt.

332. Arthur George Green und Salomon Wolff: Anilinschwarz und seine Zwischenkörper.

(Eingegangen am 17. Juli 1911.)

Wie in einer früheren Veröffentlichung über dieses Thema von Green und Woodhead¹⁾ bereits gezeigt worden ist, sind die primären Oxydationsprodukte des Anilins eine Reihe chinoider Abkömmlinge der farblosen Base Leukemeraldin; mit dieser Annahme schließen sich diese Autoren gewissermaßen Willstätters Ansichten an²⁾.

¹⁾ Green und Woodhead, Soc. 97, 2388 [1910].

²⁾ Natürlich muß meine 1908 auf den damaligen Kenntnissen basierte Annahme einer dreikernigen Struktur für Emeraldin und Nigranilin wegefallen und der durch spätere Versuche festgestellten achtkernigen Konstitution von Willstätter entsprechend angepaßt werden.