

Mitteilungen.

253. A. Wohl und B. Mylo: Über die Darstellung von Acrolein.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 18. Juni 1912.)

Das Acrolein läßt sich bekanntlich in Substanzen mit mehrfacher Kohlenstoff-Doppelbindung überführen; solche leicht polymerisierbaren Stoffe haben seit der Darstellung des Bakelits und insbesondere seit der Verwirklichung der Kautschuk-Synthese¹⁾ ein erhöhtes Interesse gewonnen. Aus diesem Anlaß seien die folgenden Versuche zu einer rationellen Darstellung des Acroleins, die zu einer befriedigenden Lösung der Aufgabe geführt haben, etwas eingehender beschrieben.

Für die Überführung des Glycerins in Acrolein sind außer der schon von Redtenbacher angegebenen Darstellungsmethode mit Hilfe von Kalumbisulfat, über die eine lange Reihe von Veröffentlichungen²⁾ vorliegt, auch Verfahren unter Benutzung anderer Katalysatoren beschrieben, so Phosphorsäure, Borsäure und Aluminiumsulfat³⁾.

Die für die einzelnen Methoden angegebenen Ausbenten an Acrolein schwanken in weiten Grenzen (20—60%), nicht nur bei Verwendung verschiedener Katalysatoren, sondern auch bei dem am meisten benutzten Darstellungsverfahren mit Kalumbisulfat, trotzdem die Vorschriften wesentliche Abänderungen in der Arbeitsweise oft gar nicht erkennen lassen. Als Ursache dafür kommen eine ganze Reihe von Umständen in Betracht. Einmal ist nach mehreren, in der Literatur angegebenen Vorschriften das mit Kalumbisulfat gewonnene Acrolein von der entstehenden schwefligen Säure nicht besonders befreit worden, die Ausbeuten also dann um den Gehalt an Schwefeldioxyd (nach unseren Versuchen durchschnittlich 10%) zu hoch angegeben. In anderen Fällen enthält das Acrolein beträchtliche Mengen Acetaldehyd⁴⁾.

¹⁾ Die gemeinsame Beziehung beider Gebiete tritt hervor, wenn man Bakelit usw. als Polymerisationsprodukte von Methylenderivaten des tautomeren Phenols, $\text{CH}_2:\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$, auffaßt.

²⁾ Lit. vergl. Meyer-Jacobson, Bd. I, 1, Ausm. auf S. 996 und 997.

³⁾ Im hiesigen Laboratorium wurde auf Vorschlag von Dr. A. Hahn einige Zeit lang auch Kieselguhr als Katalysator benutzt, doch entstehen dabei relativ große Mengen Acetaldehyd; Ausbeute an Acrolein ca. 20% der Theorie.

⁴⁾ Lockemann und Lische, J. pr. [2] 71, 474 [1905]; Nef, A. 335, 221; vergl. auch Anm. 3.

Ferner aber wird, wie sich insbesondere im weiteren Verlauf dieser Untersuchung gezeigt hat, die Art der Umsetzung des Glycerins und damit die Acrolein-Ausbeute durch die Reaktionstemperatur in entscheidender Weise beeinflußt. Demgemäß ist neben der Art des Erhitzens die Menge des verarbeiteten Glycerins im Verhältnis zur Größe des Reaktionsgefäßes wesentlich, da ja von der Schichtdicke die gleichmäßige Durchheizung abhängt. Auf diese Abhängigkeit der Reaktion von schwer reproduzierbaren Umständen ist es wohl zurückzuführen, daß vereinzelte hohe Ausbeuteangaben (50—60 % der Theorie¹)) von anderen Autoren nicht bestätigt worden sind. Mit Sicherheit werden bei Verarbeitung einigermaßen größerer Mengen Glycerin im allgemeinen nicht mehr als etwa 25—30 % der Theorie erhalten.

Zunächst wurde das übliche Darstellungsverfahren mittels Kaliumbisulfat mit der bisher nicht beschriebenen Abänderung wiederholt, von einer verhältnismäßig kleinen Menge Glycerin auszugehen und weitere Mengen nachfließen zu lassen. Dabei zeigte sich, daß auf diese Weise Ausbeuten bis zu etwa 60 % eines Rohacroleins erhalten werden können, die aber (vergl. oben) auch beim vorsichtigen Erhitzen und schon in den zuerst aufgefangenen Anteilen schweflige Säure enthalten (durchschnittlich 10 %). Handelt es sich also um die Gewinnung eines von schwefriger Säure freien Produktes, so ist die Reinigung mit Bleioxyd nicht zu umgehen, eine recht unangenehme und wegen der leichten Polymerisation des Acroleins mit beträchtlichen Verlusten verknüpfte Operation.

Ähnlich wie das Kaliumbisulfat verhalten sich Aluminiumsulfat²) und, wie wir festgestellt haben, auch Ferri- und Kupfersulfat, kurz alle diejenigen Sulfate, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur freie Schwefelsäure abgeben. Natrium- und Kaliumsulfat hingegen sind völlig indifferent und liefern überhaupt kein Acrolein.

Es wurde nun beobachtet, daß schon, wenn man von den Alkalisulfaten zum Calciumsulfat übergeht, Glycerin wieder unter Bildung von Acrolein umgesetzt wird. Diese Feststellung führte dazu, die neutralen Sulfate der Erdalkalien und Schwermetalle allgemein auf ihre Wirkung zu untersuchen, und dabei ergab sich, daß sie sämtlich mehr oder weniger stark das Glycerin im gewünschten Sinne zersetzen und das so hergestellte Acrolein vollkommen oder doch bis auf Spuren frei von schwefriger Säure ist. Hinsichtlich Ausbeute und

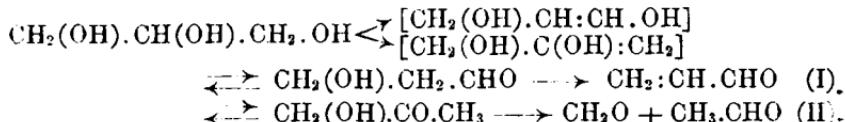
¹) A. Wohl und L. Neuberg, B. 32, 1352 [1899] bzw. Griner, A. ch. [6] 26, 367 [1892].

²) Senderens, C. r. 151, 530 [1910]. Die Angabe 105—110° daselbst bezieht sich auf die Temperatur der abziehenden Dämpfe, nicht aber, wie mißverstanden worden ist (C. 1910, II 1528), auf die Reaktionstemperatur.

Reinheit des Acroleins erwies sich das Magnesiumsulfat als der brauchbarste Katalysator. Bei Destillation kleiner Mengen Glycerin (100 g) damit aus einem über freier Flamme erhitzten Metallgefäß werden ca. 44 % der Theorie eines sehr reinen Acroleins erhalten und ebenso bei einer Verarbeitungsmenge bis zu etwa 600 g, wenn man (vergl. oben bei Kalumbisulfat) Glycerin in das Reaktionsgefäß nachfließen läßt. In dem Maße aber, als die Glycerinmenge vergrößert wird, geht auch mit dieser Abänderung die Ausbeute zurück (z. B. bei 1 kg Glycerin auf ca. 29 % der Theorie); durch Anwendung eines Kessels mit Rührwerk würde man voraussichtlich wegen der gleichmäßigeren Durchheizung auch größere Mengen Magnesiumsulfat und Glycerin auf gegebener Heizfläche mit höherer Ausbeute verarbeiten können.

Um ohne solche für gewöhnlich im Laboratorium nicht verfügbaren mechanischen Mittel die Acrolein-Bildung unter genau definierten Temperaturbedingungen zu studieren, wurde nun der Weg eingeschlagen, Glycerin in Dampfform über den erhitzten Katalysator zu leiten. Dazu erwies sich ein senkrecht stehendes, elektrisch geheiztes Metallrohr als sehr brauchbar, bei dem leicht durch Regulierung der Stromstärke die günstigste Reaktionstemperatur eingestellt und durch eine passend vorgelegte Kolonne unverbrauchtes Glycerin zu erneuter Umsetzung zurückgeführt werden konnte. Man erhält so in etwa 5 Stunden aus 1½ kg Glycerin 60 % der Theorie an Acrolein, vollkommen frei von schwefliger Säure und auch sonst sehr rein (Sdp. 50–52°) und kann also in einem Arbeitstage etwa 1 kg Acrolein herstellen; ein besonderer Vorteil liegt noch darin, daß ohne Beeinträchtigung der Ausbeute auch verdünntes Glycerin verarbeitet werden kann.

Die Wasserabspaltung aus Glycerin kann, je nachdem die sekundäre oder primäre Hydroxylgruppe austritt, in zwei Hauptrichtungen vor sich gehen, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



Sowohl das Auftreten von Oxy-aceton und seine Zersetzung in Formaldehyd und Acetaldehyd (II), als auch den Übergang von β -Oxy-propionaldehyd in Acrolein (I) hat Nef unter etwas anderen Versuchsbedingungen in einer ausführlichen Experimentaluntersuchung nachgewiesen. Für das von ihm¹⁾ formulierte Auftreten von Methylen-

¹⁾ A. 335, 200.

verbindungen (mit zweiwertigem Kohlenstoff) als Zwischenprodukten, fehlt aber eine experimentelle Begründung, während die Bildung von Ketonen und Aldehyden aus intermediär entstandenen Enolen durch zahlreiche Erfahrungen gestützt wird (vergl. z. B. die bei niederer Temperatur durchgeführte Umwandlung der Weinsäure in Oxalessigsäure¹).

Unter den von Nef eingehaltenen Reaktionsbedingungen (Glycerin über Bimstein bei 450°) verlaufen die Reaktionen I und II etwa mit gleicher Geschwindigkeit²); die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß die Reaktion I, die zum Acrolein führt, bei niedriger Temperatur begünstigt ist, denn wir erhielten bei 330—340° mehr als die Hälfte der Theorie an Acrolein, ohne wesentliche Mengen niedrig siedender Nebenprodukte, während bei einer um 30° höheren Temperatur bereits beträchtliche Mengen Acetaldehyd (aus Oxy-aceton) auftreten. Das entspricht der Erfahrung, daß die Temperatur für die Wasserabspaltung bei sekundären Alkoholen (Reaktion I) erheblich niedriger liegt, als bei primären Alkoholen (Reaktion II)³). Ein geleitet wird diese Wasserabspaltung durch die Bindung des Glycerins an Magnesiumsulfat usw. Ob hier ein Additionsprodukt der Zu-

sammensetzung $\text{Mg} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{OH}$, oder das normale basische Salz Glyc.

einer Glycerinschwefelsäure, $(\text{HO})\text{MgO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, vorliegt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Sichtlich ist aber die Fähigkeit, solche Doppelverbindungen zu bilden, davon abhängig, daß infolge einer in gewissen Grenzen liegenden Basizität des Metalloxydes der ungesättigte Charakter des Schwefelsäureanhydrid-Anteils noch zu einem genügenden Betrage erhalten bleibt, ohne daß bereits bei der zur Spaltung erforderlichen Temperatur freie Schwefelsäure auftritt. Die Basizität der Alkalimetalle übersteigt diese Grenze; sie reicht in der Spannungsreihe

Mg	Mn	Zn	Fe	Ni	Pb	Cu ⁴)
+ 1.5	+ 1.1	+ 0.8	+ 0.66	+ 0.6	+ 0.19	— 0.3 V

bis etwa zum Blei, und das Überschreiten dieser Grenze im anderen Sinne macht sich vom Kupfer an dadurch geltend, daß nun durch Auftreten freier Schwefelsäure Nebenreaktionen unter Bildung von Schwefeldioxyd einsetzen. Innerhalb der Grenzen scheint die Brauchbarkeit der Sulfate vom Magnesium zum Blei abzunehmen.

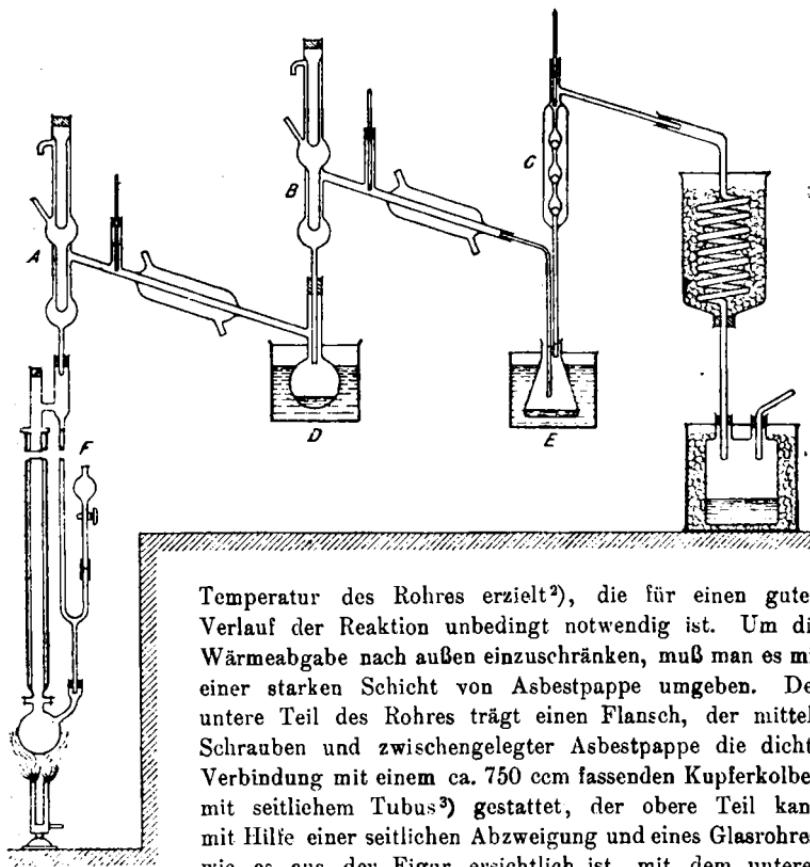
¹) A. Wohl und C. Oesterlin, B. 34, 1139 [1901].

²) A. 335, 209 und 223. ³) Meyer-Jacobson I, 1, 216.

⁴) Vergl. z. B. Z. Ang. 25, 1217 [1912].

Darstellung von Acrolein mittels Magnesiumsulfat im Heizrohr.

Zur Zersetzung des Glycerins ist ein elektrisch geheiztes Kupferrohr mit Rücklaufvorrichtung geeignet, wie es in ähnlicher Anordnung schon von Bouveault¹⁾ für andere Zwecke verwendet worden ist. Die Länge des Rohres beträgt 95 cm, sein Durchmesser 35 mm. Der zur Heizung dienende Nickelindraht von ca. 60 m Länge und 1 mm Stärke (Widerstand ca. 30 Ω) wird auf das mit einer 3 mm dicken Schicht von Asbestpappe isolierte Rohr so aufgewickelt, daß die Windungen an den Enden ca. 1 mm, in der Mitte des Rohres 2–3 mm Abstand haben. Dadurch wird eine gleichmäßige



Temperatur des Rohres erzielt²⁾, die für einen guten Verlauf der Reaktion unbedingt notwendig ist. Um die Wärmeabgabe nach außen einzuschränken, muß man es mit einer starken Schicht von Asbestpappe umgeben. Der untere Teil des Rohres trägt einen Flansch, der mittels Schrauben und zwischengelegter Asbestpappe die dichte Verbindung mit einem ca. 750 ccm fassenden Kupferkolben mit seitlichem Tubus³⁾ gestattet, der obere Teil kann mit Hilfe einer seitlichen Abzweigung und eines Glasrohres, wie es aus der Figur ersichtlich ist, mit dem unteren

¹⁾ Bl. [4] 8, 120.

²⁾ Nötigenfalls muß der Heizdraht an den Enden des Rohres, an welchen die Abkühlung beträchtlich ist, in doppelter oder dreifacher Lage gewickelt werden.

³⁾ Der Apparat muß in seinen sämtlichen Teilen hart gelötet sein.

Tubus verbunden werden. Vor Anstellung des Versuches wird das Rohr auf gleichmäßige Temperaturbeschaffenheit geprüft und für die einzelnen Temperaturen die Stromstärke ermittelt.

Das Rohr wird mit 320—350 g entwässertem Magnesiumsulfat von ungefähr Erbsenkorngröße beschickt. Die passende Körnung läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen vom krystallisiertem Magnesiumsulfat erreichen, das in nicht zu dicker Schicht auf einer Pfanne ausgebreitet und während der Entwässerung ständig gerührt wird. Zu fein gekörntes Sulfat, das zu einer Verstopfung des Rohres führt, muß durch Aussieben entfernt werden. *A* und *B* sind Kolonnen nach Hahn¹⁾, die, wie der Autor schon angegeben hat, eine sehr gute Trennung der Zersetzungprodukte des Glycerins ohne sonderliche Überwachung der Apparatur ermöglichen. Die Kolonne *A* ist mit gesättigter Kaliumchlorat-Lösung (Sdp. 104°), *B* mit Aceton gefüllt. *C* ist eine Mebrkugel-Kolonne mit Vakuummantel. Die Kolonne *A* verhindert ein Übergehen unzersetzen Glycerins, durch die Kolonne *B* werden Wasser und Acrolein getrennt, mit Hilfe der Kolonne *C* werden die letzten Anteile von Wasser zurückgehalten. Das Bad *D* wird auf 120°, das Bad *E* auf 75—80° geheizt. Die Kühlslange und die als Vorlage dienende Woulffsche Flasche, die mit dem Abzuge in Verbindung steht, werden mit Eis gekühlt.

Die Temperatur des Katalysatorrohres soll 330—340° betragen (220 Volt, ca. 4.6 Amp.); sie wird mittels vorgelegten Widerstandes nach der Amperezahl²⁾ eingestellt. Jetzt wird mit Hilfe des Tropftrichters *F* Glycerin (87-prozentig) in ziemlich lebhaftem Tempo in den mit einem Dreibrenner erhitzten Kupferkolben eingetropfelt. In Kürze beginnt oben ein lebhafter Strom von Wasser, Acrolein und den übrigen Zersetzungprodukten des Glycerins zu entweichen. Die Kolonne *A* soll nur schwach arbeiten und Glycerin von ihr nur in mäßiger Menge zurücktropfen. Das Thermometer der Kolonne *A* zeigt in der Regel 110—120°; das der Kolonne *B* ca. 60°, das Thermometer von *C* 50—52°. Die Reaktion ist dann in geregeltem Gange, wenn in der Kolonne *A*, worauf besonders zu achten ist, nur mäßige oder gar keine Entwicklung gelblichbrauner Dämpfe auftritt. Im anderen Falle ist entweder die Temperatur des Katalysatorrohres zu hoch oder, wenn diese richtig eingestellt war, die Menge des Glycerins zu klein und dementsprechend durch schnelleres Zutropfen zu vergrößern. Die Unregelmäßigkeit in der Zersetzung des Glycerins

¹⁾ B. 48, 419 [1910].

²⁾ Bei Zunahme der Stromstärke um 0.1 Amp. betrug die Temperatursteigerung ca. 10°.

macht sich sofort durch ein Sinken des Thermometers in C bemerkbar, und das Acrolein ist dann durch Acetaldehyd verunreinigt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, so verarbeitet er ohne sonderliche Überwachung $1\frac{1}{2}$ kg Glycerin in ca. 5 Stunden mit einer Ausbeute von 60% der Theorie an Acrolein, ohne daß innerhalb der angegebenen Zeit der Katalysator erneuert zu werden braucht; war die Entwässerung genügend vorsichtig durchgeführt, so ist er auch noch länger wirksam.

Durch die beschriebene Apparatur, bei der das Rohprodukt sofort einer zweimaligen Destillation unterworfen wird, werden die Verluste an Acrolein durch unnötiges Stehenlassen in Gegenwart der übrigen Zersetzungprodukte des Glycerins und dadurch bedingte Polymerisation auf ein Minimum herabgedrückt; auch wird das lästige Umgießen der Destillate vermieden. Diese vorteilhafte Abänderung in der Versuchsanordnung ist schon seit 2 Jahren im Gebrauch und wurde zuerst von Hrn. Dr. A. Hahn gelegentlich der oben erwähnten Versuche mit Kieselgur angewendet.

Darstellung von Acrolein mittels Magnesiumsulfat oder Kaliumbisulfat im Metallgefäß.

Handelt es sich um die Darstellung eines von schwefliger Säure freien Acroleins in nur mäßiger Menge, so wird das Katalysatorrohr durch ein über freier Flamme oder besser in einem Luftbade (350°) geheiztes Metallgefäß von 2—3 l Inhalt ersetzt, das mit 100 g Glycerin und 160 g entwässertem Magnesiumsulfat beschickt wird. Innerhalb von $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden werden weitere 500 g Glycerin in das Reaktionsgefäß gegeben. Die Ausbeute beträgt 43% der Theorie an Acrolein vom Sdp. 50—52°.

Dieselbe Apparatur läßt sich auch bequem zur Darstellung des Acroleins mit Hilfe von Kaliumbisulfat verwenden. Das Gefäß wird mit 400 g Kaliumbisulfat und 200 g Glycerin beschickt und über kleiner Flamme erhitzt. Wenn die Reaktion lebhaft im Gange ist, werden weitere 300 g Glycerin hinzugeropft. Die Dauer des Versuches beträgt ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden. Das erhaltene Acrolein zeigt den Sdp. 50—54°. Wenn gegen Ende der Reaktion der Siedepunkt des Acroleins zurückgeht und gleichzeitig eine ziemlich plötzlich auftretende, massenhafte Entwicklung von schwefliger Säure zu beobachten ist, muß der Versuch sofort unterbrochen werden. Die Ausbeute an Acrolein erreicht ca. 60%, von denen aber, wie Schwefelbestimmungen gezeigt haben, ca. 10% auf einen Gehalt an schwefliger Säure zu setzen sind.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Metallsulfaten.

Im Folgenden sind die mit den verschiedenen Katalysatoren durchgeführten Versuche tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Glycerin Menge g	Katalysator g	Zeit Std.	SO ₂	Menge des Acro- leins	Sdp.	Ausbeute in % der Theorie
1	184	300 Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 ¹ / ₂	sehr viel	18	40—50°	16
2	540	74 Al ₂ (SO ₄) ₃	3/4	»	80	45—55°	24.4
3	92	300 CuSO ₄	1 ¹ / ₂	»	14	45—55°	25
4	540	100 Pb SO ₄	2 ¹ / ₂	—	37	50—52°	11.2
5	540	600 Ca SO ₄	2 ¹ / ₂	—	82	50—53°	24.8
6	184	320 Zn SO ₄	1 ¹ / ₄	—	41	51°	36.6
7	665	775 FeSO ₄	2	sehr wenig	152	35—51°	43
8	100	160 Mg SO ₄	1 ¹ / ₂	—	27	50—52°	44.2
9	184	160 »	1	—	43	49—53°	38.4
10	500	680 »	3 ¹ / ₂	—	100	50—52°	32.7
11	1000	1300 »	3 ¹ / ₂	—	113	50—53°	18.5

Tabelle II.

12	250	550 MnSO ₄	1	—	50	35—51°	38.5
13	207	200 Chromalaun	2 ¹ / ₂	nicht geprüft	40	45—48°	39
14	2000	550 Fe SO ₄	5	sehr wenig	520	25—52°	49
15	750	350 NiSO ₄	1 ¹ / ₂	Spuren	202	49—51°	50
16	250	700 Zn SO ₄	1 ¹ / ₄	—	73	50°	56
17	500	275 Mg SO ₄	1 ¹ / ₂	—	181	52°	59.3
18	500	300 »	1 ¹ / ₂	—	159	52°	60
19	1000	300 »	3	—	175	50—52°	57.3

Die Versuche der Tabelle I wurden in Metallgefäßen von passender Größe mit den angegebenen Mengen von Glycerin (wasserfrei) und entwässertem Katalysator (pulverigem) vorgenommen. Bei Versuch 7 wurde 87-prozentiges Glycerin benutzt. Es wurde stets über freiem Feuer erhitzt. Die Versuche Nr. 8—11 zeigen die Abnahme in der Acrolein-Ausbeute mit zunehmender Schichtdicke des Glycerin-Magnesiumsulfat-Gemenges. Ein zu niedriger Siedepunkt des Acroleins hat seine Ursache entweder in der Bildung von Schwefeldioxyd oder von Acetaldehyd, letzteres bei zu hoher Reaktionstemperatur. Dies gilt auch für die Versuche der Tabelle II, bei denen das elektrisch geheizte und mit dem entwässerten, grob gekörnten Katalysator beschickte Kupferrohr zur Verwendung kam. Es wurde hier stets 87-prozentiges Glycerin verarbeitet, ausgenommen die Versuche Nr. 17 und 19, bei denen zum Vergleich wasserfreies (Nr. 17) resp. 50-prozentiges Glycerin (Nr. 19) benutzt wurde. Die Temperatur des Katalysatorrohres betrug in der Regel 330—340°, bei Versuch Nr. 13 370°, bei Nr. 14 310—320°.

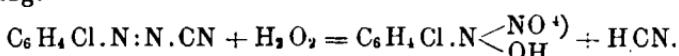
Aus dem Vergleich der Versuche der Tabelle I und II ergibt sich der wesentliche Einfluß der besseren Durchheizung der Reaktionsmasse, aus dem Vergleich der in derselben Tabelle zusammengestellten Versuche die verschiedene Wirksamkeit der Katalysatoren in ihrer Abhängigkeit von der Basizität des betreffenden Metalloxydes.

Die überwiegende Zahl der in vorstehender Arbeit mitgeteilten Versuche wurde von Hrn. Th. Foehr im hiesigen Laboratorium in Winter-Semester 1910/11 als Diplomarbeit ausgeführt.

254. Eug. Bamberger und O. Baudisch: Eigentümliche Oxydation eines Azokörpers.

(Eingegangen am 18. Juni 1912.)

Den früheren¹⁾ Studien über Oxydation normaler Diazotate mit alkalischem Hydroperoxyd reihen wir heute einige²⁾ Versuche über das Verhalten des normalen (*syn*)-*p*-Chlor-diazobenzol-cyanids (Chlor-phenylazocyanids), $C_6H_4Cl.N_2.CN$, gegen Wasserstoffsuperoxyd an. Die in neutraler Lösung vor sich gehende Oxydation vollzieht sich in unerwarteter Weise; es entsteht kein gechlortes Phenylnitramin, $C_6H_4Cl.NH.NO_2$, wohl aber Nitroso-*p*-chlorphenyl-hydroxylamin — freilich nicht in sehr erheblicher Menge, da das meiste Diazo-cyanid der Verseifung zu *p*-Chlor-phenylazo-carbonamid³⁾), $C_6H_4Cl.N_2.CO.NH_3$, zum Opfer fällt. Die Oxydationswirkung entspricht der Gleichung:



Doch ist zu bemerken, daß das Schicksal des bei der Oxydation abgespaltenen Cyanradikals von uns zwar vermutet, aber nicht experimentell verfolgt wurde. Möglich, daß die Cyangruppe als solche abgesprengt und zu Oxamid hydratisiert wird⁴⁾. Wir sind dieser für uns unwichtigen Frage nicht nachgegangen.

Der Verlauf der Oxydation erinnert an das Verhalten des Nitroso-acetanilids gegen Hydroperoxyd⁵⁾: $C_6H_5.N(NO).CO.CH_3 + H_2O_2 = C_6H_5.N(NO).OH + CH_3.CO OH$, besonders, wenn man annimmt⁶⁾,

¹⁾ B. 42, 3568 [1909]. ²⁾ schon 1907 von uns ausgeführt.

³⁾ Hantzsch und Schultze, B. 28, 2075 [1895]; s. a. Widman, ibid. 1925 und J. Thiele, ibid. 2599.

⁴⁾ Bezuglich der Formel s. B. 42, 3572 [1909].

⁵⁾ Radziewski, ibid. 18, 356 [1885]. ⁶⁾ ibid. 42, 3582 [1909].

⁷⁾ welche Annahme selbstredend nicht notwendig ist.