

448. Fritz Arndt: Ringschluß zwischen Nitro- und Aminogruppe unter Bildung von Triazinen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1913.)

Erwärmst man *o*-Nitrophenyl-guanidin (Formel I) in wäßriger Lösung mit verdünntem Alkali, so scheidet sich nach wenigen Sekunden ein voluminöser, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der viel schwerer löslich und erheblich schwächer basisch ist als der Ausgangsstoff. Die Umwandlung ist nach kurzem Kochen so gut wie quantitativ. Sie tritt auch nach einigen Stunden Stehen mit verdünntem Alkali in der Kälte ein. Der neue Stoff unterscheidet sich vom *o*-Nitrophenyl-guanidin durch ein Minus von $1\text{H}_2\text{O}$. Da im Nitrophenyl-guanidin nur in der Nitrogruppe Sauerstoff vorhanden ist, so muß eines der O-Atome der Nitrogruppe mit 2H , und zwar offenbar denen der Aminogruppe des Guanidinrestes, als H_2O ausgetreten sein, wobei die beiden N-Atome doppelt gebunden worden sind, das eine von ihnen aber 5-wertig geblieben ist und noch ein doppelt gebundenes Sauerstoff-Atom trägt (Formel II). Der Körper enthält also im Ringe, nämlich im Triazin-Ringe, eine Azoxygruppe in der Formulierung, die Angeli ihr gegeben hat.

Während man früher, ohne eigentliche Berechtigung, für die Azoxygruppe die Formulierung III brauchte, setzt Angeli die Formel IV an ihre Stelle¹⁾. Er beweist ihre Richtigkeit dadurch, daß er unsymmetrische Azoxyverbindungen, bei denen die R verschieden sind, in zwei chemisch verschiedenen Formen erhält. Dagegen ist ihm der Beweis durch eine direkte Synthese aus Nitrokörper und Amin nicht gelungen; nur durch Einwirkung von metallischem Natrium erhielt er aus Nitro-benzol und Anilin eine Natriumverbindung, die mit Wasser teilweise in Azoxybenzol überging²⁾. Hier dagegen, wo die Reaktion zwischen Nitro- und Aminogruppe unter Bildung eines Ringes vor sich gehen kann, tritt sie mit größter Leichtigkeit ein.

Den neuen Körper (II) will ich Amino-phentriazoxin nennen. Er reagiert natürlich in beiden tautomeren Formen a und b. Die Aminogruppe wird durch salpetrige Säure in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung glatt und ohne Zwischenstufen durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung des Oxy-phentriazoxins (V), welches stark saure Eigenschaften zeigt. Andrseits reagiert der erste Stoff auch

¹⁾ A. Angeli, R. A. L. 22, 201 ff. ²⁾ l. c. 203.

in der Iminoform, bildet z. B. in Gegenwart von Alkali ein rotes Silbersalz, das allerdings schon durch Ammoniak zerlegt wird. (Das Silber sitzt zweifellos an der Iminogruppe und nicht am Sauerstoff in tautomerer Lagerung; denn auch das gleich zu erwähnende sauerstofffreie Amino-phentriazin (VIII) bildet ein analoges Silbersalz.)

Um auf die Reaktion zwischen Nitro- und Aminogruppe zurückzukommen, so ist es auffällig, daß sie nur durch Kali- oder Natronlauge, wenn auch noch so verdünnte, bewirkt wird. Natriumcarbonat oder Ammoniak oder noch so starke Säure sind wirkungslos. Es erscheint deshalb als nicht ausgeschlossen, daß dem Ringschluß eine Umlagerung in das Alkalischalt der Pseudo-Nitroform vorangeht. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die anfangs orangegegelb gefärbte Lösung sich beim Erwärmen mit Alkali zunächst mehr rot färbt und dann den gelben Niederschlag ausfallen läßt. Nach dem Ringschluß tritt dann aber sofort Rückumlagerung ein, denn der Ringkörper hat keinerlei Eigenschaften eines *o*-Chinoids.

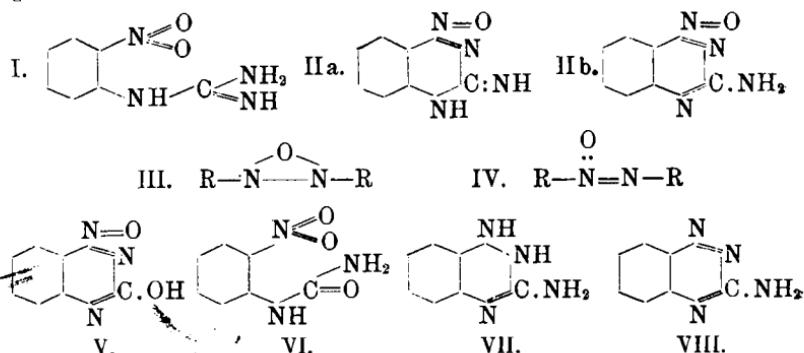
Um für die Reaktion ein weiteres Beispiel zu haben, suchte ich sie auch beim *o*-Nitrophenyl-harnstoff (Formel VI), den ich aus *o*-Nitrophenyl-cyanamid gewann, durchzuführen. Hier mußte der entsprechende Ringschluß zu dem schon erwähnten Oxy-phentriazoxin (V) führen. Beim Behandeln mit starkem Alkali trat tatsächlich eine Umwandlung ein, indem nach dem Ansäuern und Abkühlen ein vom *o*-Nitrophenyl-harnstoff völlig verschiedener Körper auskristallisierte, der mit dem aus der Aminoverbindung erhaltenen Oxy-phentriazoxin identisch war. Es hat hier also wieder der Ringschluß zwischen Nitro- und Aminogruppe stattgefunden; das O-Atom des Harnstoffrestes ist nicht daran beteiligt, denn dann hätte sich nur *o*-Nitrophenylcyanamid zurückbilden können.

Es scheint sich hier also um eine allgemeiner gültige Reaktion zu handeln, die mit mehr oder weniger großer Leichtigkeit eintritt. Daß sie bisher noch nicht beobachtet wurde, liegt wohl nur daran, daß entsprechend gebaute Körper schwer oder gar nicht zugänglich waren. *o*-Nitrophenyl-harnstoff ist von Schwartz¹⁾ erhalten worden, aber auf einem sehr umständlichen Wege, in letzter Phase über das Isocyanat, und deshalb vermutlich nur in geringer Menge; und da hier die Reaktion nicht so leicht und so augenfällig ist, so ist sie Schwartz, der nicht, wie ich, besonders auf sie fahndete, entgangen. *o*-Nitrophenyl-guanidin dagegen war bisher unbekannt. Substituierte Guanidine, z. B. Phenyl-guanidin, wurden erhalten durch Behandeln des salzauren Salzes des betreffenden Amins mit Cyanamid in alko-

¹⁾ Schwartz, Am. 19, 316.

holischer Lösung. Es ist klar, daß dieses Verfahren auf schwach basische Amine, deren Salze hydrolysieren, nicht anwendbar ist; Versuche zur Darstellung der Nitrophenyl-guanidine werden ausdrücklich als fehlgeschlagen angegeben¹⁾. Die Darstellung derartiger stärker negativ substituierter Guanidine gelingt nun sehr leicht, wenn man das Amin mit einem Überschuß von Cyanamid zusammenschmilzt (wenn nötig mit etwas Alkohol als gemeinsames Lösungsmittel) und mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure behandelt. Das Amin wird dann fast momentan quantitativ in das Guanidin übergeführt, während der Überschuß des Cyanamids, falls es frei von Di-cyandiamid war, nur in Harnstoff übergeht, der bei der Isolierung des Guanidins nicht stört. Auf diese Weise habe ich bereits die drei Nitrophenyl-guanidine, Naphthyl-guanidin, α,α -Diphenyl-guanidin usw. dargestellt.

Das Amino-phentriazoxin wird durch Zinn und Salzsäure leicht reduziert zu einem Dihydro-amino-phentriazin (Formel VII), das man am besten als Nitrat isoliert. Der Körper hat äußerst stark reduzierende Eigenschaften; z. B. reduziert er eine neutrale oder sogar schwach saure Silbernitratlösung in der Kälte momentan zum Silberspiegel. Durch Sodalösung wird die freie Base in weißen Blättchen ausgeschieden, die sich aber sofort durch Oxydation gelb färben; vollständig in Gegenwart von Kaliumferricyanid. Bei der Oxydation werden nur die zwei H-Atome herausgenommen, und es entsteht das Amino-phentriazin (Formel VIII). In diesem läßt sich wieder die Aminogruppe durch OH, Cl usw. ersetzen. Ferner gibt das Amino-phentriazoxin eine Reihe weiterer interessanter Reaktionen, z. B. mit Bromlauge. Über all dies wird später ausführlich und im Zusammenhang berichtet werden, ebenso über weitere Anwendungen der Synthese substituierter Guanidine. Die Untersuchungen werden mit einem Mitarbeiter nach jeder Richtung fortgesetzt.



¹⁾ A. Kämpf, B. 37, 1681 [1904].

Experimentelles.

o-Nitrophenyl-guanidin.

10 g *o*-Nitranilin und 10—12 g reines Cyanamid werden in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben vorsichtig zusammengeschmolzen, der Kolben mit der warmen Flüssigkeit in wenig kaltes Wasser gestellt, ein schwerer Glastrichter, Rohr nach unten, aufgesetzt und sofort das 1—1½-fache Volumen konzentrierter Salzsäure zugegossen. Nach kurzer Zeit tritt eine äußerst heftige Reaktion ein. Wenn diese nachgelassen hat, wird eine kleine Probe der klaren Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt. Falls sich hierbei noch Nitranilin abscheidet, so wird das Reaktionsgemisch nochmals mit etwas Cyanamid und konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht, bis eine Probe beim Verdünnen klar bleibt. Handelt es sich um die Isolierung von *o*-Nitrophenyl-guanidin, so wird jetzt das kalte Gemisch mit dem dreifachen Volumen kalter, doppelt-normaler Salpetersäure versetzt, wobei sich nach einem Umschütteln das *o*-Nitrophenyl-guanidin-Nitrat in Krystallen ausscheidet, während Harnstoff-nitrat bei dieser Verdünnung in Lösung bleibt.

Wenn das angewandte Cyanamid Dicyandiamid enthielt, so fällt beim Versetzen mit verdünnter Salpetersäure sofort das weiße, amorphe Nitrat eines später zu beschreibenden Kondensationsproduktes von Cyanamid und Dicyandiamid aus; man filtriert dann von diesem ab, ehe die Ausscheidung des Nitrophenyl-guanidin-Nitrats beginnt.

Das salpetersaure Nitrophenyl-guanidin krystallisiert aus Wasser, am besten nach Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure, in hellgelben, derben, glänzenden Prismen. Schmp. 160°.

0.1299 g Sbst.: 32.2 ccm N (15°, 753 mm, 33-prozentige Kalilauge).

$C_7H_8O_3N_5$. Ber. N 28.8. Gef. N 28.8.

Zur Gewinnung der freien Base wird das feinpulverige Nitrat mit wenig kalter, 2-*n*. Natronlauge übergossen und verrührt, wobei sich die Base zunächst als Öl ausscheidet; nach einem Rühren und Kratzen ist jedoch alles in einen orangefarbenen Krystallbrei übergegangen. Dieser wird sofort abgesaugt, sorgfältig mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Man erhält so kleine, orangegelbe Nadelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 53° schmelzen. Die wasserfreie Base bildet ein zähes Öl. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, kaum in Äther.

0.1646 g Sbst. bei 110—120°: 0.0149 g Gewichtsverlust.

$C_7H_8O_2N_4 + H_2O$. Ber. H₂O 9.1. Gef. H₂O 9.1.

0.1455 g wasserfreie Sbst.: 0.2496 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

$C_7H_8O_2N_4$. Ber. C 46.7, H 4.5.

Gef. > 46.8, • 4.8.

Amino-phentriazoxin (Formel II).

Wird das *o*-Nitrophenyl-guanidin in Wasser gelöst, Natronlauge zugegeben und gekocht, so scheidet sich, wie im theoretischen Teil angegeben, das Amino-phentriazoxin als gelber, voluminöser Niederschlag aus. Zu seiner Darstellung in größerem Maßstabe hat man nicht nötig, das Nitrophenyl-guanidin zu isolieren, sondern man macht einfach das Reaktionsgemisch von *o*-Nitranilin, Cyanamid und Salzsäure nach Beendigung der Reaktion mit Natronlauge alkalisch, kocht einige Minuten, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Man erhält so das Triazinderivat als leuchtend gelbes Krystallpulver. Ausbeute, auf *o*-Nitranilin berechnet, fast quantitativ. Aus viel Alkohol krystallisiert es in kleinen, glänzenden Blättchen. Schmp. 269°. Unter teilweiser Zersetzung sublimierbar. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. In warmer 2-*n*. Salzsäure leicht löslich; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat zum Teil aus (Sulfat und Nitrat sind schwerer löslich). Beim Verdünnen mit mehr Wasser tritt teilweise Hydrolyse ein; die Basizität ist also nur relativ gering. Obgleich der Körper in Alkali unlöslich ist, löst er sich in Bromlauge mit prachtvoller carminroter Farbe unter Umsetzungen, die später zu beschreiben sind.

0.1457 g Sbst.: 0.2779 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₇H₆ON₄. Ber. C 51.9, H 3.7.

Gef. » 52.0, » 4.0.

0.1004 g Sbst.: 30.3 ccm N (19°, 754 mm, 33-prozentige Kalilauge).

Ber. N 34.6. Gef. N 34.5.

Das Silbersalz. Das Amino-phentriazoxin wird in Säure gelöst, mit einem großen Überschuß von Alkali wieder ausgefällt, natron-alkalische Silberammoniaksalz-Lösung zugegeben und gekocht; dabei geht der gelbe Niederschlag in den hochroten des Silbersalzes über. Das Salz läßt sich leicht trocken waschen. Beim Behandeln mit Ammoniak ohne Alkali wird das ganze Silber wieder herausgenommen und das Amino-phentriazoxin zurückgebildet; ebenso natürlich beim Behandeln mit Säuren.

0.1573 g Sbst.: 0.0626 g Ag.

C₇H₅ON₄Ag. Ber. Ag 40.1. Gef. Ag 39.8.

Oxy-phentriazoxin (Formel V).

Das Amino-phentriazoxin wird in warmer 2-*n*. Salzsäure gelöst, die Lösung abgekühlt und tropfenweise unter Umschütteln mit Nitritlösung versetzt; bei jedem Zusatz tritt Stickstoffentwicklung und bald Abscheidung eines gelben Niederschlages ein. Wenn deutlich nitrose Dämpfe entweichen, hört man mit dem Nitritzusatz auf. Der Niederschlag wird abgesaugt, in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, even-

tuell von ungelöstem, unverändertem Ausgangsprodukt abfiltriert, und die Lösung mit starker Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt, reichlicher beim Abkühlen, das Oxy-phentriazoxin als goldgelber Krystall-niederschlag, den man noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Kleine, glänzende, gelbe Blättchen, die bei 219° unter Aufschäumen schmelzen. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Alkali und Ammoniak, unlöslich in Säuren. Darstellung aus o-Nitro-phenyl-harnstoff siehe unten.

0.1304 g Sbst.: 29.2 ccm N (16°, 750 mm, 33-prozentige Kalilauge).

$C_7H_9O_3N_3$. Ber. N 25.8. Gef. N 25.8.

Dihydro-amino-phentriazin (Formel VII).

Das Amino-phentriazin wird mit wenig Wasser und dann mit konzentrierter Salzsäure übergossen, einige grobe Stücke granulierten Zinns zugefügt und erwärmt. Es tritt bald, zunächst unter Rotfärbung des Gemisches, eine lebhafte Reaktion ein, die man, wenn nötig, durch Abkühlen mäßigt. Bei weiterem Erwärmen wird die Lösung bald fast farblos. Bildet sich eine ölige Trübung, so fügt man mehr Salzsäure zu; scheiden sich dagegen weiße Krystalle ab (stannichlor-wasserstoffsaurer Salz der neuen Base), so bringt man sie durch mehr Wasser in der Hitze zur Lösung. Die heiße, klare und so gut wie farblose Lösung wird umgegossen, sofort mit dem 4—5-fachen Volumen kalter 2-n. Salpetersäure versetzt und völlig abgekühlt, worauf sich das Nitrat der Dihydrobase in glänzenden Blättchen ausscheidet. Das Produkt ist rein weiß, enthält aber noch Spuren von Zinn. Durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, dem man nach dem Erkalten etwas verdünnte Salpetersäure zusetzt, erhält man es zinnfrei, nunmehr aber durch Oxydation schon gelblich gefärbt. Um es wieder rein weiß zu erhalten, löst man es in heißem Methylalkohol und fällt es mit Äther wieder aus, wobei das gelbe Oxydationsprodukt (Amino-phentriazin) in Lösung bleibt. Das Nitrat schmilzt bei 195—197° unter Aufschäumen. Es ist in heißem Wasser leicht löslich; die stark reduzierenden Eigenschaften der Lösung sind im theoretischen Teil erwähnt und werden noch näher untersucht.

0.1354 g Sbst.: 0.1988 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

$C_7H_9O_3N_3$. Ber. C 39.8, H 4.7.

Gef. » 40.0. » 4.8.

Beim Versetzen der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Nitrats mit Sodalösung scheidet sich die freie Base in weißen Blättchen ab, die man aus Alkohol umkrystallisieren kann und dabei im ersten Augenblick weiß erhält; nach wenigen Minuten küpen sie sich aber

bereits gelb. Fällt man mit Natronlauge, so beginnt die Oxydation sofort. Das Produkt derselben ist das

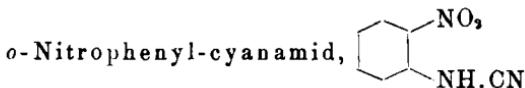
Amino-phentriazin (Formel VIII).

Zu seiner Darstellung löst man das Nitrat der Dihydrobase in Wasser und fügt eine Lösung von Kaliumferricyanid, die man mit einem großen Überschuß von Natronlauge versetzt hat, hinzu, solange eine Fällung entsteht. Man erhält das Amino-phentriazin als dichten, gelben Niederschlag, den man absaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadelchen. Schmp. 207°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Äther. Unter Atmosphärendruck unzersetzt in gelben Flittern sublimierbar. Stärker basisch als das Amino-phenetriazoxin und leicht löslich in verdünnten Säuren als Salz, dessen Lösung dunkler gefärbt ist, als die der freien Base. Über Reaktionen und Umwandlungen wird später berichtet.

0.1494 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₇H₆N₄. Ber. C 57.5, H 4.1.

Gef. » 57.5, » 4.5.



Läßt sich nicht aus *o*-Nitranilin und Bromcyan darstellen, da beide selbst ohne Lösungsmittel in der Wärme nicht mit einander reagieren, während bei noch höherer Temperatur Verkohlung eintritt. Ebensowenig gelingt eine Darstellung aus *o*-Nitro-chlorbenzol und Cyanamidnatrium. Dagegen erhält man es, wenn auch in schlechter Ausbeute, aus *o*-Nitranilin-Rhodanid, über den nicht zu isolierenden *o*-Nitrophenyl-thioharnstoff hinweg. Die Überführung des *o*-Nitranilin-chlorhydrats in Rhodanid ist mir nur mittels Bleirhodanid gelungen. Das Nitranilin-rhodanid geht in der Wärme teilweise in Nitrophenyl-thioharnstoff über, der jedoch mit dem Bleichlorid in einer Weise verbunden bleibt, die sich durch Lösungsmittel und dergl. nicht trennen ließ. Nur durch heißes Alkali läßt sich das Reaktionsgemisch aufschließen; hierbei wirkt aber das ausgeschiedene Bleihydroxyd sofort entschwefelnd, und Nitrophenyl-cyanamid geht in Lösung, während Bleisulfid zurückbleibt. Am besten arbeitet man unter folgenden Bedingungen:

6 g trockenes, hellgelbes *o*-Nitranilin-Chlorhydrat werden mit 10 g Bleirhodanid innig vermengt und das Gemisch solange (etwa 1 Stunde) in der Kälte stehen gelassen, bis eine kleine Probe, in siedendes Wasser gehalten, nicht mehr schmilzt, sondern nur noch schwach sintert. Das Reaktionsgemisch wird dann 6–7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit 200–250 ccm 2-*n*. Natronlauge 10 Minuten lang gekocht. Man saugt heiß vom Bleisulfid usw. ab; beim Abkühlen scheidet sich reichlich unverändertes Nitranilin

ab, von dem man in der Kälte abermals absaugt. Die tiefrote Lösung wird unter Kühlung und Vermeidung eines Überschusses mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei sich das *o*-Nitrophenyl-cyanamid als voluminöser Niederschlag ausscheidet, noch stark mit Bleioxyden verunreinigt. Man saugt ab, löst in wenig warmem verdünntem Ammoniak, filtriert und fällt auf dieselbe Weise mit starker Salzsäure. Die Ausbeute ist wechselnd und stets schlecht; sie betrug im besten Falle etwa 1.5 g. Das Produkt krystallisiert aus wenig Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmp. 152°. Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther; spielend in Alkali, Alkalicarbonat und Ammoniak mit roter Farbe.

0.1321 g Sbst.: 30.0 ccm N (17°, 741 mm).

$C_7H_5O_2N_3$. Ber. N 25.8. Gef. N 26.1.

Das *o*-Nitrophenyl-cyanamid hat, merkwürdigerweise, noch schwach basische Eigenschaften, denn es löst sich in kalter, konzentrierter Salzsäure leicht auf und wird beim Verdünnen unverändert wieder ausgeschieden. In verdünnter Salzsäure ist es zunächst unlöslich; beim Kochen damit geht es langsam in Lösung, und zwar als

o-Nitrophenyl-harnstoff (Formel VI),

der sich beim Erkalten in gelben Nadeln ausscheidet und aus Wasser umkrystallisiert wird. Leicht löslich in heißem Wasser. Den Schmelzpunkt, den Schwartz bei 181° angibt, fand ich bei 183—184°.

0.1269 g Sbst.: 0.2170 g CO_2 , 0.0476 g H_2O .

$C_7H_7O_3N_3$. Ber. C 46.4, H 3.9.

Gef. • 46.6, » 4.2.

Umwandlung von *o*-Nitrophenyl-harnstoff in Oxy-phentriazoxin.

0.2 g *o*-Nitrophenyl-harnstoff werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10—15 ccm Wasser erhitzt. Während der Stoff in kaltem, verdünnten Alkali unlöslich ist, geht er in der heißen, starken Kalilauge zunächst mit roter Farbe, offenbar als Alkalosalz, in Lösung. Dampft man ein, so geht die rote Farbe allmählich in Dunkelgelb über. Wenn die Lösung sich zu trüben beginnt, so ersetzt man das verdampfte Wasser und kocht in dieser Weise 10 Minuten weiter. Die in der Wärme klare Lösung wird dann vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei das Oxy-phentriazoxin sich, reichlicher beim Abkühlen, in gelben Blättchen ausscheidet, die man aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt ist in Aussehen, Schmelzpunkt (219°), Mischschmelzpunkt und allen Eigenschaften vollkommen identisch mit dem, das aus Amino-phentriazoxin mittels salpetriger Säure erhalten wurde.

Die Darstellung von *o*-Nitrophenyl-thioharnstoff, der den analogen Ringschluß geben müßte, ist mir bisher nicht gelungen; auch nicht rückwärts aus *o*-Nitrophenyl-cyanamid.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

449. H. Staudinger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen¹⁾.

I. Über die Autoxydation aromatischer Aldehyde.

(Bearbeitet von Hrn. E. Hene und J. Prodrom.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 16. August 1913.)

Wie an anderer Stelle mitgeteilt wurde, reagiert Diphenylketen mit methoxy-, hauptsächlich aber mit dimethylamino-substituierten, aromatischen Verbindungen viel leichter als mit den nicht substituierten²⁾, und die gleichen Erfahrungen wurden auch bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf carbonyl-haltige Körper gemacht^{3), 4)}. Diese Beobachtungen wurden dadurch erklärt, daß durch die Methoxy- resp. die Dimethylamino-Gruppe die ungesättigte Natur des Carbonyls verstärkt wird, daß, um einen bildlichen Ausdruck zu wählen, die Partialvalenzen am Carbonyl bei den substituierten Verbindungen stärker hervortreten⁵⁾. Ist diese Auffassung richtig, so sollten die so substituierten Verbindungen auch in andern Fällen reaktionsfähiger sein; das Carbonyl sollte sich z. B. leichter reduzieren lassen, — darüber liegen noch keine vergleichbaren Versuche vor.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf Aldehyde wird von Engler und Weißberg^{6), 7)} so aufgefaßt, daß sich dabei ein Sauerstoffmolekül

¹⁾ Anregung zur Beschäftigung mit Autoxydationsvorgängen verdanke ich Exzellenz Engler, der mir nahelegte, mich speziell mit der Autoxydation der Ketene näher zu befassen. Dabei eröffnete sich noch eine Reihe anderer Fragen, und ich bin Exzellenz Engler zu größtem Dank verpflichtet, daß er mir in der entgegenkommendsten Weise diese Teile seines Arbeitsgebietes zu Untersuchungen überlassen hat.

²⁾ Staudinger und N. Kon, A. 384, 38.

³⁾ Staudinger, B. 42, 3966 [1909]. Weitere Untersuchungen darüber sollen demnächst mit Hrn. Dr. M. Schöller publiziert werden.

⁴⁾ Zu ähnlichen Resultaten kam Pfeiffer bei der Untersuchung der Einwirkung von Zinnchlorid auf carbonyl-haltige Verbindungen, A. 383, 92.

⁵⁾ Vergl. Staudinger u. Kon, A. 384, 67.

⁶⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904), S. 89. ⁷⁾ Vergl. ferner Bach, Monit. Scientif. 1897, 485.