

306. L. Vanino und E. Thiele: Ueber Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reducirende Körper.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Juui.)

H. v. Pechmann und L. Vanino¹⁾ haben vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, nach welchem die Superoxyde von ein- und mehrbasischen organischen Säuren durch Einwirkung von Natrium-superoxydhydrat auf Säurechloride dargestellt werden können.

Wir erhielten nach dieser Methode verschiedene Superoxyde und erlauben uns im Folgenden über die Darstellung und das Verhalten derselben gegen Reductionsmittel zu berichten. Bei der Darstellung verfuhren wir entweder in der Weise, dass wir Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser lösten, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzten und die stark eisgekühlte Lösung unter kräftigem Umschütteln in die berechnete Menge Säurechlorid eintrugen, oder dass wir das Superoxydhydrat in einer zehnprozentigen Natriumacetatlösung aufnahmen und mit der äquimolekularen Menge Säurechlorid unter Eiskühlung schüttelten. Die erhaltenen Reactionsprodukte wurden bei Löslichkeit in Aether sofort mit demselben ausgeäthert, mit entwässertem Natriumsulfat von anhaftendem Wasser befreit und im Exsiccator abgedunstet, bei Unlöslichkeit in Aether schnell abfiltrirt, mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Vacuum getrocknet. Auf diese Weise gelang es uns, das bereits von Pechmann und Vanino angedeutete, von Brodie in festem Zustand vergeblich gesuchte Succinylperoxyd in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Ausserdem erhielten wir Peroxyde aus Fumarsäure-, Phenylsuccinsäure-, Camphersäure-, Toluylsäure- und Terephitalsäurechlorid. Das neue Verfahren ist weit einfacher als das von Brodie²⁾ angegebene, doch möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass sich auch hier wegen der grossen Unbeständigkeit der Körper nicht selten unangenehme Schwierigkeiten bieten.

Succinylperoxyd, $C_4H_4O_4$.

1.5 g Succinylchlorid wurden mit 4.5 g Natriumsuperoxydhydrat nach obiger Angabe kräftig durchgeschüttelt, das rasch fest gewordene Product abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet. Das Product ist in allen üblichen Solventien unlöslich. Die Analyse, welche mit besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_4$

Procente: C 41.39, H 3.4.

Gef. » » 41.58, » 3.8.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1510.

²⁾ Ann. d. Chemie, Suppl.-B. III.

Succinylperoxyd ist ein weisser krystallinischer Körper; im Capillarrohr langsam erhitzt, explodirt er heftig bei 120°, schnell erhitzt schon unter 100°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech, sowie durch Stoss zersetzt er sich mit äusserster Brisanz. Infolge seiner Explosionsfähigkeit ist selbstverständlich beim Arbeiten die grösste Vorsicht zu beobachten. Leises Reiben oder Drücken der vollkommen trockenen Substanz genügt, dieselbe zum Explodiren zu bringen. Andererseits ist das Peroxyd ziemlich beständig, denn eine Substanzprobe, welche mehrere Tage an der Luft gelegen, zeigte noch alle explosiven Eigenschaften. Nach längerer Zeit tritt jedoch Zersetzung ein unter Bildung von Bernsteinsäure. Das Superoxyd bleicht Indigo, giebt mit einer Lösung von essigsaurem Manganoxydul Mangandioxyd, oxydiert Ferrocyanikalium, macht aus angesäuerten Jodkaliumlösungen Jod frei und entfärbt Permanganatlösung. Beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung scheidet sich Schwefel ab. Mit Anilin oder concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Explosion. Eine ungemein heftige Reaction tritt auch mit unverd. Phenylhydrazin ein. Trägt man dagegen das Peroxyd vorsichtig in eine ätherische Lösung obengenannter Base, so bildet sich Succinimid. Der gleiche Körper entsteht mit alkoholischem Ammoniak. Es schien uns nun an dieser Stelle von Interesse, die Eigenschaften der einbasischen Superoxyde mit denen der zweibasischen zu vergleichen, besonders die Einwirkung von Phenylhydrazin und alkoholischem Ammoniak näher kennen zu lernen. Versuche mit dem schön krystallisirenden Benzoylperoxyd¹⁾, dem Repräsentanten der einbasischen Peroxyde, ergaben nicht ein Imid, sondern es entstand neben reichlicher Bildung von Benzoësäure Monobenzoylphenylhydrazin. Zur Darstellung versetzten wir successive ätherische Phenylhydrazinlösung mit Benzoylperoxyd. Bald trat unter Erwärmung und Stickstoffentwicklung Lösung ein, aus welcher nach dem Verdunsten des Aethers zwei Körper auskrystallisierten. Die Hauptmenge war stickstofffrei und erwies sich als Benzoësäure. Der zweite Körper bildete asymmetrische Tafeln von schwacher Doppelbrechung. Krystallform, Schmp. 168 bis 170° und Stickstoffbestimmung identificirten denselben als Monobenzoylphenylhydrazin.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₂N₂O

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.50.

Durch Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf Benzoylsuperoxyd erhielten wir benzoësaures Ammoniak. Am besten verläuft die Reaction bei Wasserbadtemperatur. Will man die Abscheidung während des Erkaltens der Flüssigkeit beschleunigen, so ist ein Aetherzusatz zweckmässig.

¹⁾ Eine Molekulargewichtsbestimmung des Peroxydes ergab die Zahl 236. Es ist somit die Formel C₈H₅.CO.O.O.CO.C₈H₅ festgestellt.

Wir nehmen nun an, dass bei der Bildung von Monobenzoylphenylhydrazin der labile Sauerstoff einen Theil des Phenylhydrazins unter Stickstoffentwicklung zerstört und das intermediär gebildete Benzoësäureanhydrid zum Theil benzoylirend wirkt, zum Theil zur Carbonsäure verseift wird. Aehnlich reagirt alkoholisches Ammoniak, auch hier wird Stickstoff gebildet und durch das dabei entstehende Wasser eine Verseifung zu Benzoësäure, bzw. benzoësaurem Ammoniak hervorgerufen.

Beim Kochen von Benzoylperoxyd mit Natriumthiosulfatlösung scheidet sich kein Schwefel ab, ebensowenig wird Kaliumpermanganatlösung entfärbt. Analog dem Succinylperoxyd oxydirt auch Benzoylperoxyd Hydroxylamin zu Stickstoff, wie überhaupt die Oxydationswirkungen der einbasischen Peroxyde im Allgemeinen die gleichen sind wie bei den zweibasischen.

Fumarsäureperoxyd, $C_4H_2O_4$.

Die Darstellung entspricht genau der des Succinylperoxydes. 1.5 Fumarsäurechlorid wurden mit 4.5 Natriumsperoxydhydrat geschüttelt. In kurzer Zeit erstarrte das Peroxyd zu einem weissen Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Die Substanz zersetze sich in kurzer Zeit beim Liegen an der Luft, weshalb wir von einer Elementaranalyse absehen mussten. Bestimmt wurde dagegen der labile Sauerstoff nach der von Pechmann und Vanino beschriebenen Methode mittels titrirter saurer Stannochloridlösung.

Analyse: Ber. für $C_4H_2O_4$.

Procente: 14.03 Sauerstoff

Gef. » 13.68, 13.72 »

Der Körper ist nicht so explosiv wie das Succinylperoxyd, bei vorsichtigem Erhitzen im Capillarrohr zersetzt er sich unter schwachem Verpuffen bei 80°. Mit Phenylhydrazin; alkoholischem Ammoniak, Anilin, sowie beim Besenchten mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Explosion wie bei dem Superoxyde der Bernsteinsäure, mit welchem er auch alle übrigen Eigenschaften theilt.

Acetylperoxyd und Phenylacetylperoxyd.

Brodie erhielt das Acetylperoxyd als ölige Flüssigkeit durch Einwirkung von Baryumperoxyd auf eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid¹⁾. Wir erhielten es nach vieler Mühe in geringer Ausbeute durch Einwirkung von eisgekühltem Acetylchlorid auf eine gut eisgekühlte Lösung von Natriumsperoxydhydrat und Natriumacetat. Es zeigt im Ganzen dieselben Reactionen wie das Benzoylperoxyd, doch ist es sehr unbeständig. Die von Brodie angegebene explosive Zersetzung, ähnlich dem Chlorstickstoff, konnten wir in dem hohen

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. III.

Grade nicht beobachten. Versuche, das Acetylperoxyd in fester Form zu erhalten, blieben ohne Erfolg, dagegen gelang uns die Darstellung des Phenylacetylperoxyds in gut krystallisirtem Zustand.

Giebt man Phenylacetylchlorid¹⁾ zu einer Lösung von Natrium-superoxydhydrat unter starker Eiskühlung, so bildet sich nach kurzer Zeit ein fester Körper, der in Aether aufgenommen und im Vacuum eingedunstet in schönen, fettartig glänzenden, schwach doppelbrechenden Tafeln auskrystallisiert. Erhitzt schmilzt er bei 41°, in den üblichen Solventien erwies er sich als löslich. Mit alkoholischem Ammoniak, Phenylhydrazin, Anilin und Schwefelsäure befeuchtet, zeigt er keine explosive Zersetzung, an der Flamme verpufft er ähnlich dem Benzoylperoxyd.

Es gelingt den Körper auf Thontellern zu trocknen, allein nach wenigen Minuten tritt unter Bildung von Phenylessigsäure Zersetzung ein. Setzt man das Superoxyd einer Temperatur von 35—40° aus, so entsteht ein wasserunlösliches, nach Bittermandelöl riechendes Liquidum und eine geringe Menge einer weissen, krystallisirenden Substanz, die sich als Benzoësäure identificirte. Die Unbeständigkeit der Verbindung vereitelte die Ausführung einer Elementaranalyse, sowie eine befriedigende Bestimmung des labilen Sauerstoffs. Beständiger ist das

Orthotoluylsäureperoxyd.

Behandelt man 1.5 Toluylsäurechlorid nach bekannter Methode mit 2.5 Natriumsuperoxydhydrat und äthert das erhaltene Product schnell aus, so hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Lösung eine ölige Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Ligroïn, schwerer in Alkohol und kann aus letzterem durch vorsichtigen Wasserzusatz umkrystallisiert werden.

Krystallform undeutliche Prismen, Schmp. 60°. Der Körper zeigt alle Eigenschaften der Peroxyde. Fällt aus Jodkaliumlösung Jod, entfärbt Indigo und verpufft beim Erhitzen an der Flamme. Mit Schwefelsäure befeuchtet, tritt eine explosionsartige Verkohlung ein. Zur Elementaranalyse wurde das aus Alkohol umkrystallisierte Product benutzt. Dieselbe, welche wir wegen Substanzmangels nicht mehr wiederholen konnten, hat jedoch zu Zahlen geführt, die nicht so ganz mit den gewünschten übereinstimmen. Wir werden daher, da uns eine quantitative Bestimmung durchführbar erscheint, baldmöglichst

¹⁾ Anschütz stellt Phenylacetylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Chloroformlösung von Phenylessigsäure dar. Wir fanden eine direkte Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Phenylessigsäure und nachherige Destillation unter verminderter Druck für einfacher und vortheilhafter.

darauf zurückkommen und die Versuche zugleich auf die Meta- und Paratoluylsäure ausdehnen.

Camphersäureperoxyd.

Nach Brodie¹⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Camphersäureanhydrid das Baryumsalz eines Campheroxyds. Ringzett²⁾ erhielt bei ähnlichen Versuchen ein Baryumcamphorat. Beim Behandeln von Camphersäurechlorid³⁾ mit Natrium-superoxydhydrat gelang uns die Darstellung eines höchst unbeständigen Körpers, dessen Bildungsweise und Verhalten zweifelsohne darauf hindeuten, dass ein Peroxyd vorlag. Ebenso unbeständig erwies sich das aus Terephthsäurechlorid gewonnene Product. Beide Körper sind in Alkohol und Aether löslich und verpuffen beim Erhitzen in der Flamme.

Bei Zusammenfassung der vorstehend mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich deutlich, dass die Peroxyde der zweibasischen Säuren in vielfacher Beziehung von den Superoxyden der einbasischen abweichen. Bei den bisherigen Erörterungen wurde ein wichtiger Punkt nur flüchtig berührt, nämlich die experimentell nachgewiesene Thatsache, dass die Peroxyde der zweibasischen Säuren analog dem Wasserstoff-superoxyd nicht nur oxydirend, sondern auch reducirend zu wirken vermögen. Letztere Eigenschaft zeigen die einbasischen Peroxyde bei gewöhnlicher Temperatur meist gar nicht. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich und nicht sehr explosiv. Mit ätherischer Phenylhydrazinlösung gehen die Peroxyde der einbasischen Säuren substituierte Hydrazine, gegen Thiosulfat bleiben sie ohne Einwirkung. Die Peroxyde der zweibasischen Säuren dagegen sind in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich, reagiren gegen ätherische Phenylhydrazinlösung unter Bildung von Imiden, gegen Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel und zersetzen sich bei der leisesten Berührung manchmal auch ohne jede wahrnehmbare Ursache unter heftigster Explosion. So rief z. B. die Explosionswelle, erzeugt durch einen Reagenzrohrversuch, bei welchem wir einige Tropfen Phenylhydrazin auf eine Spur Succinylperoxyd einwirken liessen, unter scharfem Knall die Explosion einer grösseren Quantität von demselben Peroxyd hervor, welches ungefähr 2—3 m entfernt auf dem Tische lag.

Die Frage nach der Constitutionsformel der Peroxyde muss zunächst noch offen bleiben, wahrscheinlich ist jedoch durch das verschiedene Verhalten der zweibasischen Peroxyde der Phtalsäure⁴⁾ und Bernsteinsäure, dass dieselben eine andere Constitution besitzen als die Peroxyde der einbasischen Säuren.

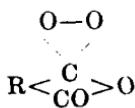
¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. III.

²⁾ Chem. soc. 45.

³⁾ Ann. d. Chem. 120, 252.

⁴⁾ v. Pechmann und Vanino, diese Berichte 27.

Wir möchten uns zu der Anschauung hinneigen, dass den ersteren, entsprechend der für die Säurechloride geltenden Structurformel, die Constitution



zukommt.

Bei Annahme analoger Formeln für Beide könnte man sich die ungemein grössere Labilität der zweibasischen Peroxyde nur durch eine ringförmige Anhäufung des Sauerstoffs erklären.

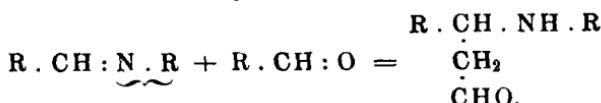
Wir hoffen, dass die weiteren eingehenden Untersuchungen der Reactionsproducte, die der Eine von uns hauptsächlich auch auf Säuren ausdehnen wird, die keine Anhydride bilden, nähere Aufschlüsse geben werden.

307. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber neue Reactionen der Anilverbindingen und neue Isomere derselben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

In früheren Publicationen haben wir auf die überraschende Aehnlichkeit der Anilverbindingen der Fettreihe mit den aliphatischen Aldehyden hingewiesen. Die Gruppe $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{R}$ zeigt sich zu den Reactionen befähigt, durch welche die Aldehydgruppe $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{O}$ ausgezeichnet ist, so dass thatsächlich die gleiche Bindungsart mehr als die Qualität der Atome eine Rolle zu spielen scheint. So zeigen die Anilverbindingen das den Aldehyden zukommende Anlagerungsvermögen für Wasserstoff, saure schweflige Säure Salze, Blausäure, ja es verbinden sich 2 Anilverbindingen mit einander nach Art der Aldolbildung aus 2 Aldehyden und sogar gemischte Aldole aus Anilverbinding einerseits und Aldehyd anderseits konnten wir beobachteten¹⁾.



Was war näherliegend als zu versuchen, ob nicht die Anilverbindingen aus aromatischen Aldehyden analoge Reactionen wie die aromatischen Aldehyde selbst zeigten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1462.