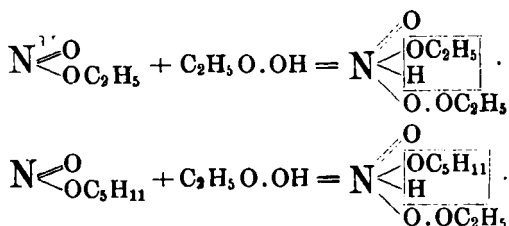


VI und VII. Aethylnitrit und Amylnitrit geben mit Aethylhydroperoxyd Aethylnitrat und Aethyl- resp. Amyl-Alkohol.



118. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Im Folgenden theilen wir einige Beobachtungen mit, die zur Ergänzung unserer früheren Publicationen <sup>1)</sup> dienen sollen.

Brodie hat schon die Bildung von Monopersäuren zweibasischer organischer Säuren beobachtet und namentlich das Baryumsalz der Camphermonopersäure untersucht. v. Pechmann und Vanino <sup>2)</sup> haben ferner durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumperoxydhydrat ein Phtalylsuperoxyd dargestellt, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

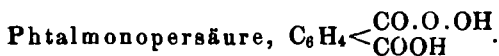
Vanino und Edmund Thiele <sup>3)</sup> haben dann nach derselben Methode ähnliche Superoxyde aus Bernsteinsäure und Fumarsäure erhalten. Ueber die Natur dieser Verbindungen lässt sich nichts bestimmtes sagen, da die Molekulargewichtsbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit derselben unmöglich war. Jedenfalls spricht die Schwerlöslichkeit des Succinylperoxyds aber für eine complicirtere Structur derselben. Mit Alkalien behandelt, liefert das Phtalperoxyd von v. Pechmann und Vanino Phtalmonopersäure, was aber auch keinen Aufschluss über die Molekulargrösse dieser Verbindung giebt.

In der vorliegenden Abhandlung sind nun folgende Abkömmlinge des Hydroperoxydes beschrieben: Phtalmonopersäure, Peroxydphtalsäure und deren Ester, sowie Terephtaldipersäure. Der Aether der Letzteren ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben, weil derselbe für die Charakteristik desselben wichtig ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 858, 1569, 2479 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1510 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1724 [1896].



Brodie <sup>1)</sup> hat die Monopersäuren zweibasischer Säuren durch die Behandlung von Anhydriden mit Baryumperoxydhydrat dargestellt. Er wandte Bernsteinsäureanhydrid und Camphersäureanhydrid an und erhielt aus dem Letzteren ein Baryumsalz der Camphermonopersäure, welches bei der Analyse stimmende Zahlen lieferte.

Wir fanden, dass das Phtalsäureanhydrid mit Leichtigkeit eine Monopersäure giebt, welche sich durch verhältnissmässige Beständigkeit auszeichnet, sodass wir im Stande waren, die Eigenschaften derselben im freien Zustand festzustellen, was bisher bei einer von einer zweibasischen Säure abgeleiteten Monopersäure noch nicht geschehen ist.

Wenn man Phtalsäureanhydrid mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung schüttelt, so werden gleichzeitig die Salze der Monopersäure und der Peroxydphthalsäure gebildet. Da Letztere viel schwerer löslich ist, kann man sie mit Säuren ausfällen und die Monopersäure aus dem Filtrat ausäthern. Hierbei ist zu bemerken, dass während des Schüttelns mit der alkalischen Lösung ein Theil der Peroxydphthalsäure in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten wird, sodass die Letztere mit Phtalsäure verunreinigt wird. Da die Bildung der Peroxydphthalsäure um so mehr zurücktritt, je mehr Hydroperoxyd man anwendet, so wird die Phtalmonopersäure um so reiner, d. h. freier von Phtalsäure, je grösser dieser Ueberschuss ist.

50 ccm Hyperoxyd von 2.3 pCt., entsprechend 5 Molekülen, wurden mit 3.7 ccm Natronlauge von 20 pCt., entsprechend 2 Molekülen, versetzt und unter guter Eiskühlung mit 1 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid geschüttelt. Als nach einer Minute beinahe Alles gelöst war, wurde die Flüssigkeit in theilweise gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingegossen, durch Filtriren über Glaswolle von einer geringen Menge Phtalsäureanhydrid befreit und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung von Hydroperoxyd befreit und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vacuum in einem trocknen Kohlen säurestrom eingedampft. Es hinterbleibt die Phtalmonopersäure hierbei als Syrup, der in concentrisch gruppirten Nadeln erstarrt. Die verriebene und getrocknete Substanz wurde direct analysirt. Aus der Bestimmung des activen Sauerstoffes ergab sich, dass die Säure noch etwa 9 pCt. Phtalsäure enthält, es war aber nicht möglich, sie davon zu befreien.

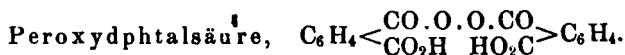
0.3167 g Subst.: 0.6144 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. — 0.2275 g Subst.: brauchten 22.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 3, 217 [1864].

$C_8H_6O_5$ . Ber. C 52.75, H 3.30, act. O 8.79.  
Gef. » 52.91, » 3.52, » » 8.02.

Die Phtalmonopersäure ist leicht löslich in Wasser, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Chloroform und Benzol. Sie riecht nach Chlorkalk, erweicht bei ungefähr  $110^\circ$  unter Gasentwicklung und erstarrt dann gleich wieder zu Phtalsäure, welche bei  $184^\circ$  wieder schmilzt. Die Säure verhält sich ganz wie Benzopersäure, macht aus Jodwasserstoff augenblicklich Jod frei, giebt mit Anilinwasser Nitrosobenzol und wirkt weder auf Chromsäure noch auf Titanschwefelsäure ein. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Phtalsäure und Hydroperoxyd gespalten, ebenso beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, jedoch weniger leicht als Benzopersäure. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Phtalsäureanhydrid giebt sie in reichlicher Ausbeute Peroxydphthalsäure.

Phtalmonopersäure erhält man auch aus dem von v. Pechmann und Vanino beschriebenen Phtalperoxyd beim Verseifen mit der berechneten Menge eiskalter Natronlauge.



Die auf die angegebene Weise mit ganz reinem Hydroperoxyd dargestellte Säure wurde nach dem Füllen getrocknet und direct analysirt, weil sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit und leichten Verseifbarkeit sich nicht umkrystallisiren lässt.

Zur Darstellung wurden 60 ccm reines Hydroperoxyd von 2.3 pCt. Gehalt mit 30 ccm 10-procentiger Natronlauge und 9 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid unter guter Eiskühlung geschüttelt. Als nach 1 bis 2 Minuten beinahe Alles gelöst war, wurde in gut gekühlte, verdünnte Schwefelsäure hineinfiltrirt und das abgeschiedene Krystallpulver abgesaugt, gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.2557 g Sbst.: 0.5436 g  $CO_2$ , 0.0732 g  $H_2O$ . — 0.2190 g Sbst.: 0.4657 g  $CO_2$ , 0.0622 g  $H_2O$ . — 0.1965 g Sbst. brauchten 11.8 ccm  $1/10$  n-Thiosulfatlösung. — 0.2390 g Sbst. brauchten 14.4 ccm  $1/10$  n.-Thiosulfatlösung.

$C_{16}H_{10}O_8$ : Ber. C 58.18, H 3.03, act. O 4.85.  
Gef. » 57.98, 58.00, » 3.18, 3.16, » » 4.80, 4.82.

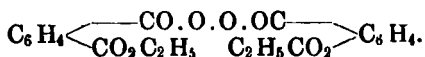
Da die letztere Sauerstoffbestimmung einige Tage später ausgeführt wurde, ergiebt sich, dass die Substanz beim Aufbewahren ganz beständig ist.

Die Peroxydphthalsäure entspricht der gewöhnlichen Uberschwefelsäure, ebenso wie die Phtalmonopersäure der Caro'schen Säure.

Die Peroxydphthalsäure ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus concentrirten Lösungen in Natriumbicarbonat wird sie amorph, aus verdünnten Lösungen in Nadelchen gefällt. Sie schmilzt

bei 156° unter Gasentwicklung und verpufft beim Ueberhitzen. In alkalischer Lösung, z. B. beim Stehenlassen der Lösung in Bicarbonat, wird sie schon nach ganz kurzer Zeit in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten. Sie ist also gegen Alkalien viel weniger beständig als die Peroxydsulfosäure; dasselbe Verhältniss zeigt sich auch gegenüber angesäuerter Jodkaliumlösung.

Diäthylester der Peroxydphthalsäure,



Zur Darstellung dieser Substanz diente das Chlorid der Aethylphthalsäure von Zelinsky<sup>1)</sup>. Die nach seiner Methode erhaltene Benzollösung des Chlorids wurde nach dem Abgiessen von der phosphorigen Säure direct mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung durchgeschüttelt unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Dann wurde das Benzol im Vacuum abgedunstet und der hinterbleibende, nur zum Theil krystallisirende Syrup mit soviel Natronlauge verrieben, dass sich alle nicht krystallisirenden Substanzen lösten. Die ungelösten Krystalle wurden mit Aether aufgenommen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz so in schiefwinkligen Blättern vom Schmp. 58—59°. Zur Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde die Substanz mit einer mit Eisessig versetzten, angesäuerten Jodkaliumlösung so lange geschüttelt, bis sich Alles gelöst hatte und das abgeschiedene Jod durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Gleichzeitig wurde ein blinder Versuch angestellt.

0.2405 g Sbst.: 0.5417 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst. brauchten 7.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 62.18, H 4.66, act. O 4.15.  
Gef. » 61.43, » 4.82, » » 4.18.

Die kleine Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch eine Spur Chlor enthielt.

Molekulargewichtsbestimmung: Angewandtes Benzol: 19.08 g. — Constante des Benzols, durch einen Vorversuch mit reinem Naphtalin ermittelt, 52.6. — Sbst.: 0.1812 g; Gefrierpunkterniedrigung 0.146°. — Sbst.: 0.3689 g; Gefrierpunkterniedrigung 0.282°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. M 386.0. Gef. M 342.3, 360.6.

Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, Ligroin und kaltem Methylalkohol. Sie ist ausserordentlich beständig und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren, ebenso wie das analog constituirte Benzoperoxyd.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1010 [1887].

Terephthaldipersäure,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO.O.OH \\ CO.O.OH \end{smallmatrix}$

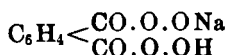
Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von 2 g reinem Terephthalsäurechlorid in Aether mit einer Mischung von 27 ccm 3,2-procentigem Hydroperoxyd und 8,5 ccm 15-procentiger Natronlauge unter Eiskühlung kurze Zeit geschüttelt, bis das Chlorid verschwunden war. Man erhält eine von auskrystallisirtem Salz erfüllte Flüssigkeit. Da auf Zusatz von Wasser der grösste Theil des ausgeschiedenen Salzes sich auflöst, so besteht Letzteres wahrscheinlich aus dem Dinatriumsals der Terephthaldipersäure. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure verwandelt sich dasselbe vollständig in das sehr schwerlösliche Mononatriumsalz, welches durch Absaugen und Waschen von etwa gebildetem terephthalsäuren Natrium getrennt werden kann. Zur weiteren Reinigung wurde das Mononatriumsalz in der eben nöthigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Man erhält es so in sechsseitigen Blättern, die nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurden. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0,2285 g Sbst.: 0,3629 g  $CO_2$ , 0,0510 g  $H_2O$ . — 0,1197 g Sbst.: 0,0386 g  $SO_4Na_2$ . — 0,1367 g Sbst. brauchten 24,05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung.

$C_8H_5O_6Na$ . Ber. C 43,64, H 2,27, Na 10,45, act. O 14,55.

Gef. » 43,31, » 2,48, » 10,45, » » 14,07.

Die schwach saure Natur der Persäuren macht es erklärlich, dass die Dinatriumverbindung der Dipersäure schon durch Kohlensäure in das saure Salz



verwandelt wird. Das Salz ist sehr schwer löslich. 1 g Substanz löst sich etwa in einem halben Liter Wasser von 18° auf, wie durch jodometrische Titration der durch Schütteln des Salzes mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser und Abfiltriren vom Ungelösten erhaltenen Flüssigkeit ermittelt wurde. Es explodirt beim Schlagen und Erhitzen ziemlich heftig. Gegen Lakmus reagirt das Salz neutral. Von wenig verdünnter Natronlauge wird es unter Bildung des Dinatriumsalzes leicht gelöst, Letzteres wird durch einen Ueberschuss an Natronlauge in Krystallblättchen gefällt. Die concentrirte Lösung des sauren Natriumsalzes giebt mit Metallsalzen folgende Reactionen: Mit Chlorbaryum eine pulverige, amorphe Fällung, die nach einigen Augenblicken krystallinisch wird, mit Chlorcalcium nach einiger Zeit ein aus rhombischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver, mit Bleinitrat eine weisse, kleistrige Fällung, mit Zinksulfat ein weisses, mit Kupfersulfat ein hellblaues Pulver, mit Manganosalz eine braune Fällung von Braunstein. Das Kaliumsalz verhält sich dem Natriumsalz ähnlich.

Zur Darstellung der Terephtaldipersäure wurden 2.5 g Mononatriumsalz in eiskaltem Wasser unter Zusatz der eben nöthigen Menge Natronlauge gelöst, auf 400 ccm verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhält die Säure auf diese Weise in Krystallen, während sie aus concentrirterer Lösung als kleistrige Masse gefällt wird. Die abgesaugte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz bildete eine atlasglänzende Masse aus verfilzten, haarfeinen Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurde.

0.1843 g Sbst.: 0.3210 g  $\text{CO}_2$ , 0.0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1152 g Sbst. brauchten 22.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ . Ber. C 43.48, H 3.03, act. O 16.16.

Gef. » 47.50, » 3.22, » » 15.94.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte davon herrühren, dass der Substanz noch etwas Wasser anhaftete, welches durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwer zu entfernen ist. Die Terephtaldipersäure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser, wenn auch etwas leichter als Terephtalsäure. 1 g der Substanz löst sich erst in etwa 18 L eiskaltem Wasser, wie durch Titration der bei der Darstellung erhaltenen Mutterlauge festgestellt wurde. Auch Alkohol, Aether und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen davon auf. Sie explodirt beim Schlagen und verpufft lebhaft, im Reagensrohr erhitzt, ohne vorher zu schmelzen unter Abscheidung von Kohle. Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Terephtalsäure verwandelt, mit Anilinwasser giebt sie Nitrosobenzol.

Der Diäthylester dieser Säure ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben.

### 119. E. Vongerichten: Ueber Thebenidin.

(Eingegangen am 14. März 1901.)

Unterwirft man die Alkaloide des Opiums der Zinkstaubdestillation unter gleichen Bedingungen, so beobachtet man, dass die Producte dieser Reaction sowohl nach Menge als Qualität verschieden und für jedes Alkaloïd charakteristisch sind. Als ich vor längerer Zeit<sup>1)</sup> gemeinschaftlich mit Hugo Schrötter als wesentlichste Producte der Zinkstaubdestillation des Morphins Phenanthren und eine Base, die damals für Phenanthrenchinolin gehalten werden konnte, nachwies, war ein Zweifel, ob diese Producte nun auch wirklich dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].