

Hexamethylbenzol wurde weder im Sonnenlicht, noch bei erhöhter Temperatur (wegen seines höheren Schmelzpunktes wurde die Retorte auf einer Asbestplatte erhitzt) von Brom angegriffen. Erst als es im Bombenrohre mit der für das Monobromproduct berechneten Menge Brom (bei Anwesenheit von etwas Wasser) 5 Stunden auf 100° erhitzt wurde, lieferte es Hexabrom-hexamethylbenzol.

Obige Experimente ergaben:

1. Die kettensubstituierende Wirkung des Sonnenlichtes macht sich bei der Bromirung der höheren Methylbenzole nicht geltend.

Hexamethylbenzol wird unter dem Einfluss des Lichtes nicht angegriffen, Pentamethylbenzol und Durol liefern kernsubstituirte Derivate. Durol bildet Monobromdurol im Sonnenlicht und eine Mischung von Monobrom- und Dibrom-Durol im Dunkeln.

2. Bei erhöhter Temperatur tritt Brom beim Durol in die Seitenkette, beim Pentamethylbenzol in den Kern. Durol verhält sich also sowohl unter dem Einfluss des Sonnenlichtes, wie auch der erhöhten Temperatur, dem Mesitylen analog.

Das Hexamethylbenzol erfordert eine längere Einwirkung des Broms bei erhöhter Temperatur, um im Bombenrohre (bei Anwesenheit von etwas Wasser) Hexabromhexamethylbenzol zu liefern.

Krakau, II. chem. Universitätslaboratorium.

131. A. Bach: Ueber das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd.¹⁾

(Eingeg. am 10. Februar 1902; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der Absicht, Aufschlüsse über den Mechanismus der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydroperoxyd zu gewinnen¹⁾, versuchte ich das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd auf quantitativem Wege näher kennen zu lernen. Im Folgenden sei über die dabei erhaltenen Resultate berichtet.

Chromsäure verhält sich gegen Hydroperoxyd verschieden, je nachdem die Reaction in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Säuren vor sich geht. Während im ersteren Falle die Chromsäure unbegrenzte Mengen Hydroperoxyd — unter Bildung eines braunrothen Zwischenproductes²⁾ — zu zersetzen vermag, ohne dabei selbst reducirt zu werden, findet im letzteren Falle zwischen den genannten Körpern eine glatte chemische Reaction statt, indem unter vorübergehender

¹⁾ Vergl. diese Berichte 34, 3851 [1901].

²⁾ Die Bildung dieses Zwischenproductes wurde bereits von Berthelot beobachtet (Compt. rend. 108, 477).

Bildung der bekannten blauen Verbindung die Chromsäure zu Salzen des Chromoxyds reducirt wird.

Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Abwesenheit von Säuren.

Wird reine Chromsäure mit reinem säurefreiem Hydroperoxyd zusammengebracht, so nimmt die orangegelbe Flüssigkeit eine dunkel braunrothe Färbung an, welche allmählich unter Sauerstoffentwicklung verschwindet, um der ursprünglichen Orangefärbung Platz zu machen. Die quantitativen Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

Durch Zersetzen von scharf abgewogenem reinstem Kaliumbichromat mit der genau erforderlichen Menge decinormaler Schwefelsäure wurde eine Chromsäurelösung dargestellt, welche in 10 ccm 19.2 mg disponiblen Sauerstoff enthielt. Auf diese Chromsäurelösung wurde eine Thiosulfatlösung und auf Letztere eine Jodlösung genau eingestellt. Andererseits wurde eine Hydroperoxydlösung bereitet, welche im ccm 5 mg activen Sauerstoff enthielt. In das Zersetzungsgefäß des früher¹⁾ beschriebenen Apparates, welches mit verschiedenen, aber genau abgemessenen Mengen der Hydroperoxydlösung beschickt war, wurden aus der Bürette je 10 ccm der Chromsäurelösung gegeben, und das Gefäß geschüttelt, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfand. Nach Ablesen des Sauerstoffvolums wurde die Reactionsflüssigkeit in ein Becherglas gebracht, das Zersetzungsgefäß mit etwa 150 ccm Wasser nachgespült und in den vereinigten Flüssigkeiten die zurückbleibende Chromsäure jodometrisch bestimmt. In dieser Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Disponibler Sauerstoff in der Chromsäurelösung	Activer Sauerstoff in der Hydroperoxydlösung	Entwickelter Sauerstoff	Disponibler Sauerstoff in der Reactionsflüssigkeit
19.2 mg	5.0 mg	4.62 mg	18.81 mg
19.2 »	10.0 »	9.26 »	18.40 »
19.2 »	15.0 »	14.17 »	18.63 »
19.2 »	20.0 »	19.46 »	18.76 »

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, wird bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Abwesenheit von Säuren eine Sauerstoffmenge entwickelt, welche dem Gehalt der angewandten Hydroperoxydlösung an activem Sauerstoff entspricht. Die Chromsäurelösung bleibt dabei praktisch unverändert.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1507 [1900].

Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoyd in Gegenwart von Säuren.

Baumann¹⁾ hat für die quantitative Bestimmung der Chromsäure eine gasvolumetrische Methode ausgearbeitet, welche auf der Voraussetzung begründet war, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure für je ein Molekül Chromsäure vier Atome Sauerstoff entwickelt werden. Nach Marchlewski²⁾ ist Baumann's Voraussetzung nicht ganz richtig, da bei dieser Reaction stets etwas weniger Sauerstoff freigemacht wird. Meine Versuche haben Marchlewski's Angabe bestätigt und ergeben, dass für je ein Molekül Chromsäure nicht 4, sondern genau $3\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden.

Die Versuche wurden mit denselben Lösungen und unter denselben Bedingungen wie oben ausgeführt, mit dem Unterschied, dass je 5 ccm normale Schwefelsäure gleichzeitig mit der Peroxydlösung in das Zersetzungsgefäß gegeben wurden. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

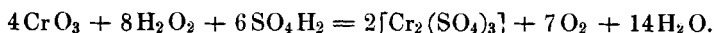
Zu dieser Tabelle ist Folgendes zu bemerken: Der in Reaction getretene Chromsäuresauerstoff wurde einerseits aus der Differenz zwischen dem entwickelten Sauerstoff und dem activen Sauerstoff in der angewandten Hydroperoxydlösung berechnet, andererseits auf jodometrischem Wege direct bestimmt. Sobald die angewandte Hydroperoxydmenge die dem ermittelten Reactionsverhältniss $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ entsprechende überschritten hatte, konnte in der zurückbleibenden Flüssigkeit mittels Kaliumpermanganat ein Hydroperoxydüberschuss nachgewiesen werden.

Disponibler Sauerstoff in der Chrom- säurelösung	Activer Sauerstoff in der Hydroper- oxydlösung	Ent- wickelter Sauerstoff	In Reaction getretener Chromsäuresauerstoff		Reactions- verhältniss $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$
			(gasvolu- metrisch)	(jodo- metrisch)	
19.2 mg	5.0 mg	8.56 mg	3.56 mg	3.70 mg	1:2.10
19.2 »	10.0 »	16.66 »	6.66 »	6.84 »	1:2.25
19.2 »	15.0 »	25.98 »	10.98 »	10.22 »	1:2.09
19.2 »	20.0 »	34.34 »	14.34 »	15.04 »	1:2.08
19.2 »	25.0 »	43.34 »	18.34 »	18.26 »	1:2.04
19.2 »	30.0 »	44.88 »	19.20 mg		1:2.00 ³⁾
(Hydroperoxydüberschuss)					

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 135—142. ²⁾ ibid. 1891, 392—395.

³⁾ In diesem Falle wurde der in Reaction getretene Hydroperoxydsauerstoff aus der Differenz zwischen dem entwickelten Sauerstoff und dem angewandten Chromsäuresauerstoff ermittelt.

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure gegenseitige Reduction beider Reagentien stattfindet, und zwar in der Weise, dass für je 1 Molekül Chromsäure 2 Moleküle Hydroperoxyd reducirt werden. Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:



Das quantitative Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd kann durch folgenden einfachen Versuch veranschaulicht werden:

Von einer beliebigen Hydroperoxydlösung wird eine bestimmte Menge mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure in üblicher Weise zersetzt, der entweichende Sauerstoff aufgefangen und gemessen. Versetzt man nun ebenso grosse Mengen derselben Peroxydlösung mit überschüssiger Chromsäure einmal ohne Zusatz und ein anderes Mal unter Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man im ersten Falle genau die Hälfte und in letzterem $\frac{7}{8}$ der mit Permanganat entwickelten Sauerstoffmenge. Aus der Differenz lässt sich das Reactionsverhältniss Chromsäure : Hydroperoxyd leicht berechnen. Z. B.

5 ccm einer Hydroperoxydlösung entwickelten	
mit Permanganat	36.8 ccm O (nicht reducirt)
5 ccm derselben Lösung ergaben mit Chrom-	
säure in Abwesenheit von Schwefelsäure	18.2 » »
in Gegenwart von Schwefelsäure	<u>31.4 » »</u>
In Reaction getretener Chromsäuresauerstoff	13.2 ccm O.

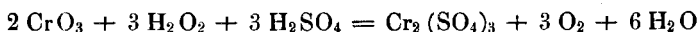
$$\begin{aligned} \text{Reactionsverhältniss Chromsäure : Hydroperoxyd} &= (13.2 \times 2) : (18.2 \times 3) \\ &= 1 : 2.09. \end{aligned}$$

Theoretisches.

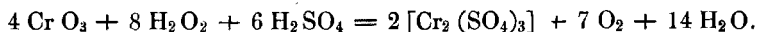
Das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd liefert wichtige Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Hypothesen, welche zur Erklärung der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydroperoxyd aufgestellt worden sind. Unter diesen Hypothesen kommen hier die Traube'sche und die Berthelot'sche in Betracht.

Nach Traube soll bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat oder Silberoxyd auf Hydroperoxyd der Wasserstoff des Letzteren oxydirt und der Sauerstoff freigemacht werden. Im Sinne der Traube'schen Ansicht müsste bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd Erstere zu Chromoxyd reducirt und aus Letzterem sämtlicher Sauerstoff entwickelt werden. Dies ist aber nicht der Fall. Wie oben festgestellt wurde, bleibt in Abwesenheit von Säuren die Chromsäure völlig unverändert, während aus dem Hydroperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs — also nur der active Sauerstoff — freigemacht wird.

Das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd in Gegenwart von Säuren ist ebenfalls mit der Traube'schen Hypothese nicht vereinbar. Hier wird zwar die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; die reducirte Chromsäuremenge ist aber geringer als diejenige, welche der Oxydation des in Reaction getretenen Hydroperoxyds entsprechen sollte. Der genannten Hypothese nach sollte die Reaction gemäss der Gleichung:



stattfinden. Thatsächlich verläuft sie aber im Sinne der Gleichung:



Es wird also weniger Chromsäure verbraucht und weniger Sauerstoff entwickelt als für die erstere Gleichung erforderlich wäre. Diese Thatsachen scheinen die Traube'sche Hypothese völlig unhaltbar zu machen.

Aber auch die Berthelot'sche Hypothese stimmt mit dem Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd nicht gut überein. Wollte man die Reduction der Chromsäure in Gegenwart von Säuren durch die intermediäre Bildung eines unbeständigen Hydrotrioxyds erklären, so müsste man annehmen, dass von den acht an der Reaction beteiligten Hydroperoxydmolekülen sechs mit dem disponiblen Sauerstoff der Chromsäure sich zu dem hypothetischen Hydrotrioxyd vereinigen, während die beiden übrigen in irgend einer anderen Weise zersetzt werden, was kaum wahrscheinlich ist.

Die unzweifelhafte intermediäre Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Chroms bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd gestattet, meiner Ansicht nach, die Zersetzung des Letzteren durch mehr oder weniger sauerstoffreiche Oxyde in viel einfacherer Weise zu erklären. Man kann nämlich annehmen, es bildet sich dabei als Zwischenproduct eine höhere Oxydationsstufe nicht des Hydroperoxyds, sondern des angewandten Elements. In einigen Fällen (U, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta¹⁾) ist dieses Zwischenproduct ziemlich haltbar; in anderen (Cr) ist es unbeständig, aber seine charakteristische Färbung stellt seine Existenz ausser Zweifel; in noch anderen (Ag, Hg, Pt, Pb, Mn) lässt sich die intermediäre Verbindung durch äussere Kennzeichen nicht wahrnehmen.

Die Bildung derartiger höherer Oxydationsstufen scheint dieselbe Rolle bei dem sogenannten katalytischen Zerfall, wie bei der regelmässigen Zersetzung des Hydroperoxyds zu spielen. Man kann sich diese Vorgänge folgendermaassen vorstellen:

¹⁾ Vergl. die schönen Arbeiten von Melikoff und Pissarjewski: Verhandl. Akad. Wiss. St. Petersburg 9, 8.

In beiden Fällen bildet sich zuerst durch Anlagern von Hydroperoxyd an die angewandte Substanz dasselbe Zwischenproduct. In Abwesenheit von Säuren zerfällt Letzteres in der Weise, dass sein überschüssiger, von dem Hydroperoxyd herstammender Sauerstoff entwickelt wird, während die ursprüngliche Substanz regenerirt wird. In Gegenwart von Säuren erleidet es dagegen eine tiefere Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Bildung des entsprechenden Salzes. Enthält die angewandte Substanz schwächer gebundenen (»disponiblen«) Sauerstoff (MnO_2 , PbO_2 , MnO_4H , CrO_3), so wird derselbe dabei mit dem von dem Hydroperoxyd herkommenden gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Zwischen dem katalytischen Zerfall und der auf einer glatten chemischen Reaction beruhenden Zersetzung des Hydroperoxyds scheint also kein principieller Unterschied zu existiren.

Von dem Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd in Gegenwart von Säuren wurde das Reactionsverhältniss Chromsäure: Hydroperoxyd = 1:2 abgeleitet. Es wäre von Interesse, durch geeignete Versuche festzustellen, ob dasselbe Reactionsverhältniss auch für die Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Abwesenheit von Säuren gilt, mit anderen Worten, ob das Zwischenproduct in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Genf. Privatlaboratorium.

132. A. Hantzsch und Arthur Horn: Ueber Pseudoammoniumbasen und Derivate derselben.

(Eingeg. am 12. Februar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Pseudoammoniumbasen¹⁾ lassen sich im Allgemeinen bekanntlich in Kürze dahin zusammenfassen, dass sich aus den Ammoniumsalzen zuerst die echten, stark dissociirten, dem Kali vergleichbaren Ammoniumbasen (I) bilden, die sich aber mehr oder weniger rasch in die indifferenten, meist zu den Carbinolen gehörenden Pseudoammoniumbasen (II) isomeriren, indem sich das vom Ammoniumstickstoff abdisso-ciirte Hydroxyl an einem anderen Atom (meist einem Kohlenstoffatom) festsetzt:



Auch entsprechende Verhältnisse bei den Cyaniden liessen sich nachweisen: aus den echten, primär gebildeten Ammoniumcyaniden,

¹⁾ Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 595, 3109 [1899].