

Aethoxalyl-carboxäthyl-anilin,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$.

10 g Phenylurethan werden, wie oben beschrieben, mit 1.4 g Natriumdraht in 250 ccm absolutem Aether in die Natriumverbindung verwandelt. Darauf trägt man 8.3 g Oxalesterchlorid ein, wobei heftige Reaction stattfindet. Nach dem Erkalten wird vom Niederschlag abfiltrirt, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel im Vacuum aus dem Metallbade destillirt. Es erstarrt beim Erkalten und ist nach einmaligem Umlösen aus Aceton und Petroläther rein. Die Ausbeute an reinem Product beträgt 11.5 g oder 71.4 pCt. der Theorie.

0.2452 g Sbst.: 0.5295 g CO_2 , 0.1234 g H_2O . — 0.2498 g Sbst.: 11.2 ccm N (15.6°, 754 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 58.87, H 5.66, N 5.28.

Gef. » 58.90, » 5.64, » 5.19.

Der Ester sintert bei 64° und schmilzt bei 68°.

Er siedet scharf bei 188 — 190° (8 — 9 mm). Aus Aceton und Petroläther krystallisirt die Verbindung in flachen Prismen. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol, leicht in Alkohol. In Wasser und Petroläther ist sie unlöslich.

582. Otto Ruff und Emil Geisel: Ueber das sogen.
Magnesiumsuperoxyd.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Fragen vornehmlich technischer Art veranlassten uns, Versuche über die Darstellung und Haltbarkeit von reinem hydratischem sogen. »Magnesiumsuperoxyd« anzustellen. Eine solche Verbindung ist unseres Wissens in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben worden; dagegen theilt die Patentliteratur¹⁾ ein Verfahren zur Darstellung von Magnesiumsuperoxyd aus Natriumsuperoxyd und Magnesiumhydrat oder basischem Magnesiumcarbonat mit. Derartige Präparate hatten wir gelegentlich unter den Händen. Eines, welches als das superoxydreichste Product bezeichnet worden war, das haltbar sei, ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

MgO	53.26 pCt.	Cl	1.29 pCt.
Superoxyd-O .	5.81 »	H ₂ O	28.07 »
CO ₂	11.57 »	Fe, Al, Na . .	Spuren.

¹⁾ Wagnitz, Patentbl. 21, 165; D. R.-P. 107246, 5. April 1898; Chem. Centralbl. 1900, I. 792.

Hieraus würde sich ein Gehalt von 20.49 pCt. Magnesiumsuperoxyd berechnen, unter der Voraussetzung, dass demselben die Formel MgO_2 zukäme. Obiges technisches Product wäre darnach ein sehr unreines Präparat; doch soll reines Magnesiumsuperoxyd nach Angabe der Patentliteratur ¹⁾ überhaupt nicht haltbar sein.

In wie weit diese Angabe zutrifft, darüber mögen die folgenden Beobachtungen Aufschluss geben.

Um eine

Darstellungsmethode

für ein reines, von den oben genannten Verunreinigungen freies Präparat zu finden, untersuchten wir zunächst das Verhalten der Oxyd- und Carbonat-haltigen technischen Producte gegen kalte, verdünnte Ammoniumchloridlösung und kalte, verdünnte Schwefelsäure, in der Hoffnung, eventl. eine verschiedene Löslichkeit des Magnesium-Oxyds und -Superoxyds beobachten und so ein einfaches Verfahren zur Concentration oder Reinigung der technischen Producte ausarbeiten zu können. Leider sahen wir uns in unserer Erwartung getäuscht, indem unsere Lösungsmittel in gleichem Maasse auf das Oxyd wie auf das Superoxyd einwirkten, derart, dass sich das Verhältniss $\text{MgO} : \text{Superoxyd-Sauerstoff}$ weder in der Lösung noch im Ungelöstbleibenden wesentlich ändern liess.

Die weiteren Versuche sollten darthun, welche maximalen Mengen an superoxydischem Sauerstoff das Magnesiumoxyd aufzunehmen vermag, und in welchem Grade der Gehalt an jenem von der Concentration des Superoxydsauerstoffs in den Ausgangsmaterialien abhängig ist. Da sich hierbei die Verwendung von Natriumsuperoxyd infolge seines Oxyd- und Carbonat-Gehaltes von selbst verbot und diese auch nur bei concentrirten Salzlösungen, welche sich unter mindestens -5° abkühlen lassen, möglich ist, so benutzten wir für unsere Versuche reines 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd, daneben kohlenstofffreie Natronlauge, reines Bittersalz und kohlenstofffreies destillirtes Wasser. Alle Flüssigkeiten — auch das zum Auswaschen benutzte Wasser — wurden vor der Verwendung auf 0° abgekühlt. Im Einzelnen verfahren wir wie folgt:

10 g krystallisirtes Magnesiumsulfat wurden in 200 ccm Wasser gelöst, dann wurde zunächst die auf MgO_2 berechnete Menge 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben (4.6 g), worauf auf Zusatz von 500 ccm doppeltnormaler Natronlauge ein schleimiger Niederschlag ausfiel, welcher auf einer Nutsche so rasch als möglich abgeseogen und gut gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde in noch

¹⁾ loc. cit.

feuchtem Zustande sofort analysirt, um das Verhältniss Magnesiumoxyd: Superoxyd-Sauerstoff zu bestimmen.

In weiteren Versuchen wurde die Wasserstoffsuperoxyd-Concentration erhöht, während die übrigen Verhältnisse ungeändert blieben. Es stellte sich dabei heraus, dass man das sauerstoffreichste Product erhielt, wenn man 20 g 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd zusetzte. Der Schlamm zeigte dann das Verhältniss:

1 Mol. MgO : 0.67 At. Superoxyd-Sauerstoff.

Gefunden: 20.12 $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$; 0.1832 g $Mg_2P_2O_7$.

(Der Schlamm wurde zunächst in kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst; in aliquoten Theilen wurde das Superoxyd titrimetrisch bestimmt bezw. die Magnesia in Form vom Pyrophosphat zur Wägung gebracht.)

Eine weitere Steigerung des Superoxyd-Gehaltes war nicht zu erreichen.

Der schleimige Niederschlag erlitt sowohl bei raschem Trocknen mit Alkohol und Aether (hierbei trat stets Aldehydgeruch auf), als auch bei 24-stündigem Trocknen auf Thon im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur erhebliche Verluste an Sauerstoff. In allen Fällen aber zeigte es sich, dass das Superoxyd, sofort nach dem Trocknen analysirt, abgesehen von schwankenden Mengen Wasser (30—40 pCt.), ziemlich der Zusammensetzung $Mg_2O_3 = MgO + MgO_2$ entsprach.

Wir geben von zahlreichen Analysen, welche nach dieser Richtung hin ausgeführt wurden, zwei extreme Beispiele wieder:

1. Bei Anwendung von 10 g $MgSO_4 + 7$ aq und 5 g 30-proc. H_2O_2 und raschem Trocknen mit Alkohol und Aether:

Gefunden: 61.5 ccm $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$; 0.6745 g $Mg_2P_2O_7$ — d. h. 1 Mol. MgO : 0.50 At. Superoxyd-Sauerstoff.

2. Bei Anwendung von 10 g $MgSO_4 + 7$ aq und 20 g 30-proc. H_2O_2 und 24-stündigem Trocknen auf Thon über Kali im Exsiccator:

Gefunden: 53.41 ccm $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$; 0.6065 g $Mg_2P_2O_7$ — d. h. 1 Mol. MgO : 0.49 At. Superoxyd-Sauerstoff.

Die weiteren Versuche betrafen

die Beständigkeit

des in der geschilderten Weise dargestellten und getrockneten Superoxydes. Dasselbe wurde nach dem Trocknen sofort analysirt und dann für die folgenden 3 Versuchsreihen verwendet:

Analyse des Ausgangsproductes: 0.4226 g Subst. 53.41 ccm $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$; 0.6065 g $Mg_2P_2O_7 = 10.35$ pCt. Superoxyd-Sauerstoff, 52.01 pCt. MgO , 37.64 pCt. H_2O ; entsprechend: 1 Mol. MgO : 0.49 At. Superoxyd-Sauerstoff (d. h. nahezu Mg_2O_3 mit 37.64 pCt. H_2O .)

1. Versuchsreihe: (Beständigkeit an trockner Luft.)

1 g Superoxyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur (25°) in einem Fläschchen, welches, durch ein Natronkalkrohr gegen Kohlensäure geschützt, mit der Atmosphäre communicirte, aufbewahrt und der Sauerstoffverlust von Zeit zu Zeit durch Bestimmen des Verhältnisses $\text{MgO} : \text{Superoxyd-Sauerstoff}$ festgestellt.

a) 3 Tage nach der ersten Analyse:

23.19 ccm $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$, 0.2902 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; d. h. 1 Mol. $\text{MgO} : 0.45 \text{ At. Superoxyd-Sauerstoff}$.

b) nach 9 Tagen:

5.49 ccm $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$, 0.0729 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; d. h. 1 Mol. $\text{MgO} : 0.42 \text{ At. Superoxyd-Sauerstoff}$.

c) nach 16 Tagen:

6.55 ccm $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$, 0.0907 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; d. h. 1 Mol. $\text{MgO} : 0.40 \text{ At. Superoxyd-Sauerstoff}$.

d) nach 22 Tagen:

9.55 ccm $\frac{n}{10}\text{-KMnO}_4$, 0.1360 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; d. h. 1 Mol. $\text{MgO} : 0.39 \text{ At. Superoxyd-Sauerstoff}$.

2. Versuchsreihe: (Beständigkeit unter Luftausschluss.)

1 g Superoxyd wurde in einem Röhrchen bei constanter Temperatur (37°) aufbewahrt und der gasförmig entweichende Sauerstoff über Quecksilber aufgefangen. Die beobachteten Gasmenngen waren folgende:

Nach	2 Tagen	12.6 ccm Sauerstoff	pro Tag	6.3 ccm Sauerstoff.
»	3	»	»	»
»	4	»	»	»
»	5	»	»	»
»	6	»	»	»
»	7	»	»	»
»	9	»	»	»
»	10	»	»	»
»	11	»	»	»
»	17	»	»	»
»	23	»	»	»

3. Versuchsreihe: (Beständigkeit gegen kaltes Wasser.)

2 g Superoxyd wurden bei constanter Temperatur mit 500 ccm ausgekochtem, kaltem Wasser geschüttelt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit so weit als möglich abfiltrirt und mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganat titirt. Der feste Rückstand wurde sorgfältig in die Schüttelflasche zurückgespült und mit frischen 500 ccm Wasser geschüttelt u. s. f.

Nach 2 Tagen wurden verbraucht: 9.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganat.

»	1 Tag weiter	»	7.2	»
»	1	»	6.1	»
»	1	»	5.3	»
»	3	»	4.9	»
»	7	»	2.1	»
»	3	»	0.0	»

Nach der letzten Probe entfärbte auch der noch übrig gebliebene feste Rückstand, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, keine Permanganatlösung mehr. Die Zersetzung war also eine vollständige geworden.

Während des Schüttelns mit Wasser hatte sich gasförmiger Sauerstoff entwickelt. Um das Verhältniss Magnesiumoxyd: Superoxyd-Sauerstoff auch für die Lösung festzustellen, wurde in der 4. Probe neben der Titration auch eine Magnesiabestimmung ausgeführt, indem ein aliquoter Theil in einer Platinschale eingedampft und bis zur Constanz gegläht wurde.

Gefunden: auf 500 ccm Lösung 0.0115 g MgO. Diese Menge ist noch um die Löslichkeit des Glases in Wasser (in unserem Falle rund 1.5 mg auf 500 ccm) zu hoch und entspricht nach Abzug dieser ziemlich der Löslichkeit des reinen Magnesiumoxyds in Wasser, welche Fresenius zu 1:55368 angiebt. Andererseits, mit dem Ergebniss der Titration verglichen, welche auf 500 ccm 5.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganat ergab, käme in der Lösung auf 1 Mol. Magnesiumoxyd rund 1.0 Atom activer Sauerstoff.

Zusammenfassung.

Das Ergebniss unserer Feststellungen ist kurz Folgendes:

1. Der Zersetzungsdruck des Magnesiumsuperoxyds MgO_2 ist bei 0° und Atmosphärendruck bereits so gross, dass dasselbe durch Fällung aus wässriger Lösung in dieser Zusammensetzung nicht mehr erhalten werden kann. Im günstigsten Falle liess sich ein feuchtes Superoxyd mit dem Verhältniss 1 Mol. Magnesiumoxyd:0.67 At. Superoxyd-Sauerstoff bereiten. Beim Trocknen eines solchen Präparates tritt Sauerstoffverlust ein, sodass zunächst ein Product von der Zusammensetzung:



hinterbleibt.

2. Was die Beständigkeit dieses Superoxyds anlangt, so verliert dasselbe bei 25° wie 37° und bei gewöhnlichem Druck Sauerstoff und zwar in mit der Zeit abnehmenden Mengen; nach 22 Tagen entsprach der Sauerstoffgehalt noch dem Verhältniss 1 Mol. Magnesiumoxyd: 0.39 At. Superoxyd-Sauerstoff; derselbe bleibt, wie die besten technischen Präparate zeigen und in Uebereinstimmung mit unseren Versuchen etwa bei dem Verhältniss 1 Mol. Magnesiumoxyd: 0.35 At. Superoxyd-Sauerstoff so gut wie constant.

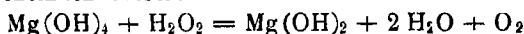
Es entspricht dann etwa der Zusammensetzung:



Besonders rasch erfolgt die Sauerstoffabgabe in Gegenwart von Wasser. Das Magnesiumsuperoxyd wird durch dieses theilweise einfach gelöst, theilweise nach der Gleichung:



oder wahrscheinlich besser:



zersetzt, indem dieser Reaction eine hydrolytische Spaltung nach der Gleichung:



vorausgeht.

Die letzt angeführte Reaction musste in unserem Falle infolge der fortgesetzten Erneuerung des Wassers von links nach rechts verlaufen; dass dieselbe wirklich eintritt, zeigt u. a. auch die allerdings geringe Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes des gefällten Magnesium-superoxydes von der Concentration des Wasserstoffsuperoxydes bei der Darstellung.

Danzig, 15. August 1904.

583. A. Ladenburg: Reindarstellung des Isostilbazolins.

(Eingegangen am 5. October 1904.)

Nach meinen letzten Mittheilungen¹⁾ war es mir gelungen, das *l*-Stilbazolin durch längeres Erhitzen auf 300° in ein Basengemenge zu verwandeln, welches neben *l*- und *d*-Stilbazolin eine dritte active Base enthalten musste, da dasselbe sich wesentlich anders verhielt wie ein aus *l*- und *d*-Stilbazolin hergestelltes Gemenge von gleichem Drehungsvermögen.

Es handelte sich jetzt für mich um Reindarstellung dieser neuen Base, die ich Isostilbazolin nenne und deren Existenz durch den asymmetrischen Stickstoff erklärt wird.²⁾

Zunächst habe ich übrigens *l*- und *d*-Stilbazolin in möglichst reinem Zustand dargestellt und zwar das erstere wie früher durch Krystallisation des *d*-Bitartrats, das *d*-Stilbazolin durch Herstellung und Krystallisation des *l*-Bitartrats. Das Drehungsvermögen der Basen wurde jetzt höher gefunden als früher, da die Basen früher noch etwas Aether enthielten.

Jetzt wurde gefunden für

l-Stilbazolin $[\alpha_D] = -11.5^\circ$ bei 18°.

d-Stilbazolin $[\alpha_D] = +12.16^\circ$ bei 18°.

Das specifische Gewicht, das früher irrtümlich zu 0.9651 angegeben wurde, beträgt 0.9699.

Mengt man gleiche Theile beider Basen, die genau dieselbe Temperatur haben, so findet keine Temperaturänderung statt, sodass wenigstens bei dieser Temperatur kein *r*-Stilbazolin existirt.³⁾

¹⁾ Diese Berichte 36, 3694 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 26, 854 [1893].

³⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte 28, 1991 [1895].