

dem zweifachen Volumen Methylalkohol versetzt. Diese Lösung lieferte farblose, glänzende Krystalle des Oxalato-*bis-(äthyl-thioglykolato)-platosäure-methylesters.*

0.2306 g Sbst.: 0.2216 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 0.2033 g BaSO₄. — 0.2337 g Sbst.: 0.0827 g Pt.

(CH₃OOC.CH₂.S.C₂H₅)₂PtC₂O₄. Ber. C 26.11, H 3.66, S 11.63, Pt 35.39.
(551.5) Gef. » 26.21, » 3.75, » 11.64, » 35.39.

Der Ester ist in kaltem Chloroform ziemlich leicht löslich; Methylalkohol löst bei Zimmertemperatur wenig, beim Kochen bedeutend mehr und ist somit zum Umkristallisieren der Verbindung gut geeignet. Heißes Wasser nimmt beträchtliche Mengen der Substanz auf; wenn die Lösung schnell abgekühlt wird, kristallisiert der Ester unverändert wieder aus, beim längeren Erwärmen der Lösung wird er aber zersetzt. Der reine Oxalatoester schmilzt bei 156°.

Eine methylalkoholische Lösung des Oxalatoesters wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde sogleich grüngelb und setzte grüngelbe, rhombische Tafeln des α -Dichloro-*bis-(äthyl-thioglykolato)-platosäure-methylesters* ab (Schmp. 131—132°, gef. Pt 36.36, Cl 13.34). Vom β -Dichloroester war aber keine Spur zu sehen; auch die Farbe der Lösung zeigte, daß diese Verbindung nicht gebildet worden war.

494. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXVIII: Autooxydationen. VI.

(Eingegangen am 21. November 1913.)

Es ist bekannt, daß bei den Oxydations-Vorgängen der Sauerstoff aktiviert wird, so daß, wenn ein Körper zugegen ist, der für sich nicht autoxydabel ist, er mitoxydiert werden kann. Dieser Vorgang ließe sich erklären durch die Annahme eines intermediären Peroxyds¹⁾, welches entweder auf den Körper selbst einwirkt, oder auf andre, die sonst nicht instande sind, Sauerstoff aufzunehmen.

In der jüngsten Zeit sind interessante Versuche über den gegenseitigen Einfluß organischer Substanzen bei der Autooxydation im

¹⁾ Siehe C. Engler und J. Weißberg, »Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation«, Braunschweig 1904, und auch die interessante Mitteilung von Fritz Weigert: Über die Aktivierung des Sauerstoffes durch Strahlung. B. 46, 815 [1913].

Licht von H. Suida¹⁾, sowie von A. Benrath und A. von Meyer²⁾ gemacht worden. Diese letzteren erhielten aus Phenanthrenchinon, das an und für sich nicht autooxydabel ist, die Diphenensäure in Gegenwart von Toluol und den Xylenen, welch letztere, wie wir gezeigt haben³⁾, in hohem Grade autooxydabel sind. A. Benrath und A. von Meyer nehmen die Bildung eines intermediären Additionsproduktes an, das unter Sauerstoff-Aufnahme in Diphenensäure und Benzaldehyd zerfallen würde. Wir möchten vorderhand von jeder Erklärung dieser Vorgänge absehen und erst weiteres Beobachtungsmaterial sammeln.

Die Versuche, welche wir nachstehend beschreiben und die wir weiterzuführen gedenken, wurden veranlaßt durch die Beobachtung, daß nicht alle organischen Substanzen im Licht autooxydabel sind, sondern daß man hier verschiedene, sehr interessante Ausnahmen ant trifft. So haben wir gefunden, daß Äthyl- und Amylalkohol, Glycerin und Mannit, Glykose und ferner beispielsweise Naphthalin sich nicht im Lichte autoxydieren; wir haben deshalb gedacht, diesen Körpern autooxydable Substanzen zuzusetzen, um zu sehen, ob in allen diesen Fällen eine indirekte Oxydation statthaben könnte. Unsere Versuche ergaben eine Bestätigung dieser Annahme. Unter den autoxydablen Substanzen wählten wir diejenigen, welche bei der Verarbeitung des belichteten Produktes uns die wenigsten Schwierigkeiten bereitet hätten; wir verwandten daher zu unseren Versuchen Toluol, *p*- und *m*-Xylool. Die Resultate waren die folgenden:

Äthylalkohol und *p*-Xylool. 10 g Äthylalkohol, 8 g *p*-Xylool und 100 ccm Wasser befanden sich in einem Kolben von 5 l Inhalt, der mit Sauerstoff gefüllt war und von Mitte Juni bis Anfang Oktober belichtet wurde. Die Lösung war nach dieser Zeit lichtgelblich gefärbt und enthielt ausgeschieden beträchtliche Mengen von *p*-Xylylsäure. Beim Öffnen des Kolbens starkes Ausaugen. Der Inhalt wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und dann mit Wasserdampf destilliert, um den unangegriffenen Alkohol und das Xylool zunächst zu entfernen. Der Rückstand der Destillation, mit Schwefelsäure versetzt, ließ die *p*-Xylylsäure (4.1 g) fallen; nachdem alle Spuren derselben durch mehrfaches Ausziehen mit Äther entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert; die übergehende Flüssigkeit enthielt Essigsäure. Aus dem entsprechenden Natriumsalz wurden durch Fällen mit salpetersaurem Silber

¹⁾ M. 1912, 1277.

²⁾ B. 45, 2707 [1912].

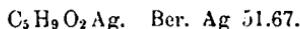
³⁾ B. 45, 38 [1912].

3 Fraktionen des Silbersalzes dargestellt. Zur Analyse haben wir sie aus Wasser umkristallisiert, wobei teilweise Reduktion erfolgte.
 $C_5H_9O_2Ag$. Ber. 64.66. Gef. Frakt. I 64.24, Frakt. II 64.25, Frakt. III 64.51.

Äthylalkohol, der für sich in wässriger Lösung (10 g in 100 ccm Wasser) in einem $2\frac{1}{2}$ l haltenden Kolben, der mit Sauerstoff gefüllt war, während eines ganzen Sommers belichtet worden war, hatte sich nicht verändert, d. h. die Lösung reagierte völlig neutral, und Aldehyd war nicht nachzuweisen.

Amylalkohol und *p*-Xylol. Die beiden Körper wurden im Verhältnis von je 8 g des ersten zu 10 g des letzteren und je 100 ccm Wasser in zwei Kolben von 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, vom 11. Juni bis 30. September belichtet. In den beiden Kolben hatte sich in reichlicher Menge *p*-Xylylsäure abgeschieden und beim Öffnen machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar.

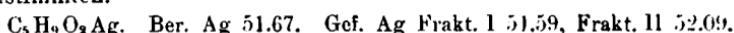
Die Verarbeitung des Produktes geschah in ähnlicher Weise wie im vorigen Fall. 10 g angewandtes *p*-Xylol lieferten 4.9 g *p*-Xylylsäure. Von dem erhaltenen Destillat wurde $\frac{1}{3}$, genau mit koblen-saurem Natrium neutralisiert, um so das Übergehen der darin enthaltenen Ameisensäure zu verhindern, und dann die ganze Flüssigkeit wieder der Destillation unterworfen. Das aufgefangene Destillat, mit kohlensaurem Natrium genau abgesättigt, wurde stark konzentriert und mit salpetersaurem Silber partiell gefällt. Die erhaltenen 4 Fraktionen gaben nach dem Auswaschen und Trocknen folgende Zahlen:



Gef. Ag Frakt. I 51.93, Frakt. II 52.09, Frakt. III 53.07, Frakt. IV 53.92.

Diese Analysen beweisen die Gegenwart von Valeriansäure; der zunehmende Silbergehalt weist aber auf das Vorhandensein einer niedrigeren Säure in geringer Menge hin.

Der Rückstand von der Destillation, der, wie erwähnt, $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen ersten Destillats als Natriumsalz enthielt, wurde seinerseits einer analogen Behandlung unterworfen, d. h. die Säuren wurden frei gemacht durch Zusatz von Schwefelsäure und das wiedererhaltene Destillat zu einem Drittel mit koblen-saurem Natrium genau neutralisiert. Das jetzt aufgefangene Destillat ergab nach dem Absättigen mit kohlensaurem Natrium, Konzentrieren der Lösung und Fällen mit salpetersaurem Silber 2 Fraktionen, die bei der Analyse Werte ergeben, die mit den für valeriansaures Silber berechneten übereinstimmten.



Der schließlich gebliebene Rückstand von der Destillation bestand vorwiegend aus Ameisensäure, denn die Fällungen mit salpetersaurem Silber schwärzten sich sofort schon in der Kälte.

\mylalkohol für sich oxydiert sich nicht am Lichte. 10 g mit 100 ccm Wasser wurden in einem 5 l haltenden Kolben vom Juni bis November eines Jahres belichtet. Der Inhalt reagierte völlig neutral. Die Gegenwart von Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Glycerin und *m*-Xylol. 5 g des ersteren, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden mit 6 ccm *m*-Xylol in Kolben von 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, während des Sommers belichtet. Beim Öffnen des Kolbens machte sich ein Ansaugen bemerkbar. Die Lösung, mit Äther erschöpft, hatte stark saure Reaktion, reduzierte indessen Fehling nur relativ schwach. Aus 15 g Glycerin erhielten wir eine Reduktion, die 0.58 g Glykose entsprach. Die völlige Isodierung der entstandenen Produkte gelang uns nicht; der Versuch müßte wiederholt werden.

Glycerin, für sich belichtet, verändert sich nicht. Eine 20-prozentige, wäßrige Lösung von Glycerin, die vom Mai bis Dezember belichtet worden war, hatte völlig neutrale Reaktion und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.

Mannit und *p*-Xylol. Eine Lösung von 3 g Mannit in 100 g Wasser, der 8 g *p*-Xylol zugefügt worden war, wurde in einem 5 l haltenden Kolben, der mit Sauerstoff gefüllt war, vom 11. Juni bis Ende September belichtet. Beim Öffnen des Kolbens zeigte sich ein starkes Ansaugen; Kohlensäure konnte im Gasinhalt mit Kalkwasser nachgewiesen werden.

Der Kolbeninhalt wurde mit Äther erschöpft, um das unangegriffene *p*-Xylol und seine Oxydationsprodukte zu entfernen. Aus 8 g *p*-Xylol erhielten wir 3.7 g *p*-Xylylsäure. Die wäßrige Lösung, welche auch nach der Behandlung mit Äther eine stark saure Reaktion aufwies, herrührend von Säuren, die durch die weitere Oxydation des Mannits entstanden waren, welche zu fassen uns indessen nicht gelang, enthielt Mannose. Diese letztere wurde in Form ihres Phenylhyrazons isoliert, das in reichlicher Menge sich abschied und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Reiß¹⁾ bei 188°.



Eine Mannitlösung, für sich belichtet, bei Gegenwart von Sauerstoff blieb völlig unverändert, d. h. sie reduzierte nicht die Fehlingsche Lösung und reagierte völlig neutral.

Glykose und *m*-Xylol. Eine Lösung von 5 g Glykose in 100 g Wasser, der 6 ccm *m*-Xylol zugegeben waren, wurde in einem Kolben von 5 l Inhalt, der mit Sauerstoff gefüllt war, von Ende Juni bis Mitte Oktober belichtet. Beim Öffnen des Kolbens zeigte sich

¹⁾ B. 22, 610 [1889].

negativer Druck. Mit Kalkwasser ließ sich in dem Gasinhalt Kohlensäure nachweisen.

Die Aufarbeitung geschah in ähnlicher Weise wie beim vorigen Versuch. Die mit Äther erschöpfte Lösung, die stark sauer reagierte, wurde in der Kälte mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Die erhaltene Verbindung, die nach dem Umkristallisieren bei 206° schmolz, erwies sich als Phenyl-glykosazon.



Glykose, die am Licht an und für sich nicht autoxydabel ist, verändert sich in Gegenwart von *m*-Xylol unter Bildung von Glucoson und sauren Produkten, die wir indessen nicht weiter untersucht haben.

Im ultravioletten Licht zerfällt die Glykose, nach Euler und Lindberg¹⁾ nur in sehr geringem Maße, in komplizierter Weise.

Naphthalin und Toluol. In unserer 25. Mitteilung²⁾ erwähnten wir schon, daß das Naphthalin sich nur in ganz schwacher Weise am Licht bei Gegenwart von Sauerstoff verändert. Nach der Belichtung hatte die wäßrige Lösung nur eine ganz schwach saure Reaktion angenommen. Es schien uns von Interesse zu untersuchen, ob das Naphthalin im Lichte bei Gegenwart eines autoxydablen Körpers, wie Toluol, imstande wäre, sich zu oxydieren.

Zwei Kolben von je 5 l Inhalt, die jeder 5 g Naphthalin, 10 g Toluol und 100 ccm Wasser enthielten und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden von Anfang Juni bis Oktober belichtet. Während der Belichtung bildete sich eine gelbe Lösung, in welcher ein Öl und eine amorphe, rötliche Masse suspendiert waren.

Beim Öffnen der Kolben machte sich ein Ansaugen bemerkbar.

Der Kolbeninhalt wurde, um das unangegriffene Toluol und Naphthalin sowie die Benzoësäure zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand, der dann von einer harzigen Ausscheidung durch Filtrieren getrennt wurde, besaß eine ziemlich stark saure Reaktion. Beim Extrahieren mit Äther erhielten wir einen zum größten Teil krystallinischen Rückstand von eigenständigem Geruch. Aus heißem Wasser, unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert, ließen sich große, farblose Krystalle erhalten, die alle Eigenschaften der Phthalsäure aufwiesen. Der Schmelzpunkt war 195°, er blieb unverändert nach Zusatz von authentischer Phthalsäure.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, daß das Naphthalin unter den angegebenen Bedingungen sich im Lichte in tiefer Weise verändert.

¹⁾ Bio. Z. 39, 418.

²⁾ B. 46, 417 [1913].

Zu bestimmen wäre noch, welcher Natur die Produkte sind, welche die Phthalsäure begleiten.

Bei Ausführung dieser Versuche wurden wir aufs eifrigste von Hrn. Emilio v. Sernagiotto unterstützt.

Bologna, 18. November 1913.

**495. P. Melikoff: Berichtigung zu der Mitteilung:
Ammonium-peroxyde von D'Ans und O. Wedig.**

(Eingegangen am 12. November 1913.)

In einer Reihe von Mitteilungen¹⁾ habe ich mit Pisarjewsky das von uns hergestellte Ammonium-hyperoxyd beschrieben. Auf Grund der ausgeführten Analyse muß die dargestellte Verbindung folgende Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ haben.

Als wir die kristallographischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des Ammonium-hyperoxyds schilderten, unterließen wir die Angaben über die Schmelztemperatur des Ammonium-peroxyds; jetzt aber haben D'Ans und Wedig²⁾ nach unserem Verfahren zwei Ammonium-peroxyde von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ und $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ dargestellt.

Letztere Verbindung, $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$, die auch durch die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ausgedrückt³⁾ werden kann, ist identisch mit der von uns dargestellten. D'Ans und Wedig geben an, daß diese Verbindung bei $+14^\circ$ schmilzt und bemerken dazu: »Melikoff und Pisarjewsky geben -20° an.« Dies ist gewiß ein Mißverständnis, da, wie gesagt, die Schmelztemperatur von uns nicht angegeben worden ist. Wir zeigten nur, daß unsere Verbindung schon bei -40° anfängt, teilweise in NH_3 und H_2O_2 zu dissociieren, wenn der Partialdruck des Ammoniaks gering ist, und daß diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung unter Sauerstoff-Entwicklung erleidet.

¹⁾ B. 30, 3144 [1897]; 31, 152, 446 [1898]; Z. a. Ch. 18, 89.

²⁾ B. 46, 3075 [1913]. ³⁾ Z. a. Ch. 18, 94.