

4-Amino-hydrinden bildet rein ein wasserhelles Öl, das sich in Berührung mit Luft bald bräunt und sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Schmp. -2° bis 0° , Sdp. 128° bei ca. 15 mm. Das Acetylprodukt schmilzt bei $126-127^{\circ}$.

19.10 mg Subst.: CO_2 entspr. 25.83, HCl 15.66 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.14, H 8.27.

Borsche und Bodenstein (l. c.) erhielten 4-Amino-hydrinden aus ihrem oben schon erwähnten 4-Nitro-hydrinden und geben den Schmp. des freien Amins mit 9° , den Schmp. des Acetylderivates mit $40-41^{\circ}$ an. Es erscheint uns daher wahrscheinlich, daß die von uns als 4-Nitro- und 4-Amino-hydrinden angenommenen Substanzen mit jenen von Borsche und Bodenstein nicht identisch sind.

5-Amino-hydrinden erstarrt nach der Destillation zu einer strahligen Krystallmasse; aus Petroläther krystallisiert es in derben Nadeln, die sich allmählich dunkel färben. Schmp. $37-38^{\circ}$, Sdp. 131° bei rund 15 mm⁹⁾. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Der Schmp. des Acetylderivates liegt bei 106° .

16.135 mg Subst.: CO_2 entspr. 21.88, HCl 13.31 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.37, H 8.32.

Borsche und John¹⁰⁾ geben für ihr 5-Amino-hydrinden aus dem Oxim des 5-Acetyl-hydrindens oder aus dem Amid der 5-Carbonsäure den Schmp. $37-38^{\circ}$ an, für das Acetyl-amino-hydrinden aus dem Oxim des Acetyl-hydrindens geben Borsche und Pommer¹¹⁾ 108° an. In bezug auf das 5-Amin besteht also zwischen unseren Befunden und jenen Borschés in den Schmelzpunkten, wie auch in den übrigen Eigenschaften Übereinstimmung.

80. Wilhelm Traube, Ernst Burmeister und Bruno Blaser: Über Tetraalkyl-ammonium-Tetroxyde und Tetraalkyl-ammonium-Hydroxoxyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Läßt man eine mit einem Überschuß an Wasserstoffhyperoxyd versetzte wäßrige Lösung von Kaliumhydroxyd im Vakuum sich konzentrieren, so erhält man nach den Untersuchungen Em. Schönes¹⁾, wenn man das Eindampfen in einem bestimmten Zeitpunkt unterbricht, ein farblores Peroxyd von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindung, die von Säuren ohne Gasentwicklung zu einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Flüssigkeit gelöst wird, erleidet, wie Schöne weiterhin zeigte, unterhalb von 0° langsam, schneller bei Temperaturen zwischen 0° und 50° eine charakteristische Veränderung, die von Gelbfärbung der Substanz und Sauerstoff-Entwicklung begleitet ist. Der verbleibende gelbe Rückstand löst sich im Gegensatz zu der ersten Verbindung in Wasser oder

⁹⁾ Wegen der Unsicherheit der Druckmessung mögen die hier angegebenen Siedepunkte der Nitro- und Amino-Derivate nur als angenäherte Werte betrachtet werden.

¹⁰⁾ B. 57, 656 [1924].

¹¹⁾ B. 54, 102 [1921].

¹⁾ A. 193, 241 [1878].

Säure nunmehr unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff auf, während die entstehende Lösung wiederum einen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd aufweist; und zwar erhält man ein Molekül des letzteren auf ein Molekül gasförmig entwickelten Sauerstoffs. Aus dieser Tatsache folgte Schöne, daß in der gelben Substanz eine gewisse Menge Kaliumtetroxyd, K_2O_4 , enthalten ist, welch letzteres in reinem Zustande bekanntlich beim Verbrennen von Kalium entsteht. Gemäß der großen Unbeständigkeit des zuerst aus Kalilauge und Wasserstoffperoxyd entstehenden Peroxyds erhält man nach Schöne das gelbe, Tetroxyd enthaltende, Produkt auch dann, wenn man den aus KOH und überschüssigem H_2O_2 sich bildenden Abdampfrückstand im Exsiccator längere Zeit sich selbst überläßt. Der Gehalt der gelben Substanz an Tetroxyd beträgt bis etwa 30 Gew.-%. Beim Abdampfen von Natronlauge mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd erhielt Schöne ein der ersten obigen Kaliumverbindung entsprechend zusammengesetztes, bei gewöhnlicher Temperatur stabiles Natriumperoxyd $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, das beim Erwärmen sich nur vorübergehend gelb färbt und schließlich einen nur aus wasser-haltigem Natriumhydroxyd bestehenden Rückstand hinterläßt.

Wir haben jetzt die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf wäßrige Lösungen der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde untersucht, haben dabei aber zunächst von der Isolierung von Zwischenprodukten abgesehen und uns hauptsächlich um die Untersuchung des Produktes bemüht, das beim Eindampfen des Ammoniumhydroxyds mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd bei Zimmer-Temperatur im Vakuum bis zur völligen Trockne hinterbleibt. Hierbei zeigte es sich, daß die Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde in ihrem Verhalten ganz dem Kalium- und nicht dem Natriumhydroxyd gleichen. Wird nämlich der aus z. B. Tetramethyl-ammoniumhydrat und überschüssigem Wasserstoffperoxyd erhaltene Abdampfrückstand mit Wasser oder Säuren zusammengebracht, so erfolgt seine Lösung ebenfalls unter Sauerstoff-Abspaltung, und die erhaltenen wäßrigen Lösungen enthalten Wasserstoffperoxyd. In der Mehrzahl der Fälle entstanden äquimolekulare Mengen von H_2O_2 und O_2 , doch kam es auch vor, daß die Menge des Wasserstoffperoxyds überwog. Diese auch bei vorsichtigstem Lösen der Substanzen stets zu beobachtende Sauerstoff-Entwicklung²⁾ kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß in den Substanzen ein dem Kaliumtetroxyd analoges Tetramethyl-ammonium-Tetroxyd, $[N(CH_3)_4]_2O_4$, enthalten ist. Daß das Verhältnis von gasförmig entwickeltem Sauerstoff zu gleichzeitig entstehendem Wasserstoffperoxyd mitunter kleiner als 1:1 ist, muß darauf zurückgeführt werden, daß die Umwandlung des aus dem Ammoniumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd zweifellos wie bei den Alkalihydroxyden zunächst als Zwischenprodukt entstehenden Tetramethyl-ammonium-Peroxyds in das Tetroxyd noch nicht beendet war, als die Substanzen analysiert wurden.

Die Menge des im Endprodukt der Einwirkung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd auf Tetramethyl-ammoniumhydrat enthaltenen Tetramethylammonium-Tetroxyds kann sehr erheblich sein. Es wurden Präparate

²⁾ Die Entwicklung von Sauerstoff trat auch unter Versuchs-Bedingungen ein, unter denen z. B. käufliches Natriumperoxyd ohne jede Abspaltung von Sauerstoff von Wasser oder verd. Säuren aufgenommen wird.

erhalten, die aus fast 80% Tetroxyd bestanden. Der Rest der Substanzen besteht, wie die Analysen zeigten, aus wasser-haltigem unverändertem Ammoniumhydroxyd. Daß die Tetramethyl-ammonium-Gruppe bei der Reaktion nicht etwa anderweitig — etwa durch Oxydation — verändert wird, sondern unverändert in das Endprodukt eingeht, wurde dadurch erwiesen, daß aus den Endprodukten das Tetramethyl-ammoniumhydroxyd in Gestalt seines Jodids in annähernd quantitativer Menge zurückgewonnen werden konnte (Versuch 2).

Die tetroxyd-haltigen Präparate sind im allgemeinen hell gelblich, an den Rändern aber meist dunkler, etwa orangegelb, gefärbt. Häufig wurde beobachtet, daß die Färbung der Substanzen in dem Augenblick intensiver wurde, als sie mit der Zimmerluft in Berührung kamen. Beläßt man sie längere Zeit an nicht getrockneter Luft, so zerfließen sie ziemlich rasch unter Gasentwicklung. Beim Erwärmen zersetzen sie sich ohne Explosions-Erscheinung.

Durch Einwirkung überschüssigen Wasserstoffperoxyds auf Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd wurden ebenfalls Substanzen gewonnen (Versuch 4), die beim Zersetzen durch Wasser oder Säure äquimolekulare Mengen Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd entstehen ließen, die also eine bestimmte, und zwar meist erhebliche, Menge Tetraäthyl-ammonium-Tetroxyd enthielten. In der Äthylreihe wurden ferner einige Versuche angestellt (Versuch 5), in denen das Ammoniumhydroxyd mit einer geringeren Menge Wasserstoffperoxyd im Vakuum eingedampft wurde. Der Rückstand löste sich hier ohne Gasentwicklung in Wasser oder Säuren und gab bei der Analyse Zahlen, die erkennen ließen, daß ein, Wasserstoffperoxyd enthaltendes, Peroxyd des Tetraäthyl-ammoniums, $[N(C_2H_5)_4]_2O_2$, H_2O_2 , vorlag. Die Bildung von derartigen Verbindungen, die erst durch viel überschüssiges Wasserstoffperoxyd in Tetroxyde übergeführt werden, dürfte der Entstehung der letzteren bei den hier beschriebenen Versuchen immer vorangehen. Dies würde ganz dem entsprechen, was Schöne in seinen oben erwähnten Versuchen über die Bildung der Kaliumteroxyd enthaltenden Produkte beobachtet hatte.

Die jetzt festgestellte Fähigkeit der organischen Ammoniumhydroxyde, beim Eindampfen mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd in derselben Weise wie Kaliumhydroxyd zum sehr erheblichen Teil in die nach A. Werner als Verbindungen höherer Ordnung zu betrachtenden Tetroxyde überzugehen, legte den Versuch nahe, das Verhalten der Ammoniumhydrate auch zu Ozon einer Prüfung zu unterziehen, da, wie bekannt, durch letzteres das Hydroxyd des Kaliums und ebenso die Hydroxyde des Rubidiums und Caesiums in Verbindungen übergeführt werden, die den Tetroxyden nahe stehen und wie diese zu den Verbindungen höherer Ordnung gerechnet werden müssen. Die bei der Einwirkung von Ozon auf die Alkali-hydroxyde entstehenden, sehr stark gefärbten Körper, die noch nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch mit den Alkalihydroxyden erhalten wurden, stellen, wie der eine von uns vor längerer Zeit zeigte³⁾, Anlagerungen eines Sauerstoff-Moleküls an 1 oder wahrscheinlicher 2 Mol. Alkalihydroxyd dar. Werden sie mit Wasser zusammengebracht, so wird der aufgenommene Sauerstoff vollständig wieder abgespalten,

³⁾ W. Traube, B. 45, 2201 [1912], 49, 1670 [1916].

und die entstehende Lösung ist frei von Wasserstoffperoxyd. Daß das letztere bei ihrer Umsetzung mit Wasser nicht erhalten wird, unterscheidet diese Verbindungen scharf von den Tetroxyden.

Das Verhalten der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde, zunächst des Tetramethyl-ammoniumhydrats, zu Ozon gleicht nun, wie wir feststellten, völlig dem der oben genannten Alkalihydroxyde, fällt der gesättigteren Farbe des entstehenden Produktes wegen aber noch fast mehr ins Auge. Sobald festes, gepulvertes Tetramethyl-ammoniumhydroxyd von einem auch nur wenig Ozon enthaltenden Gastrom getroffen wird, färbt es sich rot und nimmt nach kurzer Zeit die Farbe der Mennige an⁴⁾. Hierbei ist noch die Tatsache bemerkenswert, daß das Ammoniumhydroxyd ganz ebenso wie die Alkalihydroxyde das Ozon, soweit es nicht zur Bildung des gefärbten Anlagerungsproduktes dient — wozu immer nur ein kleiner Teil desselben verbraucht wird —, wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Wenn ozon-haltiger Sauerstoff bei Zimmer-Temperatur eine nur wenige Zentimeter hohe Schicht von gepulvertem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd passiert hat, hat er seinen Ozon-Gehalt völlig eingebüßt, trotzdem, wie gesagt, nur ein Teil des letzteren in die gefärbte Verbindung eingeht. Bei starker Kälte scheint die zerstörende Wirkung des Ammoniumhydroxyds auf Ozon weniger intensiv zu sein.

Die aus Ozon und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd sich bildende rote Verbindung wird durch Wasser zersetzt unter Abspaltung indifferenten, d. h. angesäuerte Jodkalium-Lösung nicht färbenden, Sauerstoffs, und ohne daß die erhaltene Lösung auch nur die geringsten Spuren von Wasserstoffhyperoxyd aufweist. Das aus Ozon und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd entstehende Sauerstoff-Anlagerungsprodukt gleicht also sowohl äußerlich durch seine intensive Färbung, wie auch in seinem Verhalten zu Wasser den entsprechenden Verbindungen des Kalium-, Rubidium- und Caesiumhydroxyds, so daß alle diese Verbindungen als zur gleichen Klasse gehörig angesehen werden müssen. Die Tetramethyl-ammonium-Verbindung ist aber erheblich beständiger als die Alkaliverbindungen. Während diese unter Ausbleichen der Farbe bei gewöhnlicher Temperatur schon nach Verlauf von Stunden teils unter Abgabe von Sauerstoff, teils unter Verwandlung in die viel schwächer gefärbten Tetroxyde sich zersetzen, behält das Sauerstoff-Anlagerungsprodukt des Tetramethyl-ammoniumhydroxyds seine gesättigte rote Farbe auch innerhalb mehrerer Wochen unverändert. Die Menge des bei den bisherigen Versuchen von dem Ammoniumhydroxyd aus dem Ozon aufgenommenen Sauerstoffs betrug — auf wasser-freies Hydroxyd berechnet — bis zu etwa 7 Gew.-%.

Wir sind mit der weiteren, insbesondere der quantitativen Untersuchung der Verbindung, sowie ihrer Homologen und ihrer eventuell aus

⁴⁾ Von Manchot und Kampschulte ist früher (B. 40, 4984 [1907]) beobachtet worden, daß flüssiges, durch eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aceton gekühltes Ammoniak durch Ozon intensiv orangerot gefärbt wird. Die Färbung verschwand aber, sobald das Ammoniak aus der Kältemischung herausgenommen wurde, schon bei einer Temperatur, bei der das Ammoniak noch flüssig blieb. Aus der Beschreibung geht nicht hervor, ob das Ammoniak hier völlig frei von Wasser war. Sollte es wasser-haltig gewesen sein, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß bei der niedrigen Temperatur sich etwas Ammoniumhydroxyd gebildet, und daß dieses in der gleichen Weise wie die organischen Ammoniumhydroxyde mit Ozon reagiert hätte.

Guanidonium-, Tetraalkyl-phosphonium- und Trialkyl-sulfoniumhydroxyden zu erhaltenden Analoga beschäftigt und hoffen, daß es angesichts der größeren Beständigkeit der neuen Verbindungen möglich sein wird, die Natur dieser merkwürdigen Körperklasse besser studieren zu können, als es bei den so unbeständigen Sauerstoff-Anlagerungsprodukten der Alkalien bisher gelungen war. Im Anschluß an die früher vorgeschlagene Benennung⁵⁾ müßte das Tetramethyl-ammonium-Derivat als Oxy-tetramethyl-ammoniumhydroxyd bezeichnet werden. Diese Bezeichnung als Oxy-Verbindung könnte bei einer der organischen Chemie angehörenden Verbindung aber vielleicht zu Mißverständnissen Anlaß geben, weshalb wir den früheren Vorschlag durch den neuen ersetzen möchten, die aus Alkali- und Tetraalkyl-ammoniumhydroxyden unter der Einwirkung von Ozon entstehenden Sauerstoff-Anlagerungsprodukte als Hydroxoxyde zu bezeichnen, das Derivat des Tetramethyl-ammoniums also als Tetramethyl-ammonium-Hydroxoxyd. Wir bezeichnen ferner — wovon besonders im folgenden Versuchsteil Gebrauch gemacht wird — als Exo-Sauerstoff den Sauerstoff, der bei der Zersetzung der Tetroxyde sowohl, als auch der Hydroxoxyde durch Wasser als Gas frei wird, und der offenbar der äußeren Sphäre des Moleküls der Verbindungen angehört. Als Peroxyd-Sauerstoff wird hier immer das Sauerstoff-Doppelatom der Peroxyde und Tetroxyde bezeichnet, das beim Lösen derselben in Wasserstoffhyperoxyd übergeht. Nach dieser Bezeichnungsweise enthalten die Tetroxyde gleiche Mengen an Peroxyd- und Exo-Sauerstoff.

Die vorstehend skizzierten Versuche über die Bildung von Tetroxyden und Hydroxoxyden aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd zeigen an neuen Beispielen die merkwürdige Übereinstimmung, die in chemischer Beziehung zwischen den Alkalimetallen und den Tetraalkyl-ammonium-Radikalen besteht. Die Fähigkeit zur Bildung von Tetroxyden findet sich außer bei den Alkalimetallen mit höherem Atomgewicht nur noch — wenn auch in geringerem Maße — bei den Erdalkalimetallen; die Bildung von Sauerstoff-Anlagerungsprodukten ist bisher nur bei den Hydroxyden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums beobachtet worden.

Was die Bildung des Kaliumtetroxyds bei der Einwirkung überschüssigen Wasserstoffperoxyds auf Kalilauge anbetrifft, so ist dabei, wie Schönes Versuche zeigen, das Kaliumperoxyd K_2O_2 das notwendige Zwischenprodukt. Es nimmt in einer zweiten Phase einen Teil des Sauerstoffs auf, der sich bei der freiwilligen Zersetzung des im Überschuß vorhandenen Wasserstoffperoxyds entwickelt. Daß die Verbindung K_2O_2 , wie auch die entsprechenden Oxyde des Rubidiums und Caesiums molekularen Sauerstoff zu binden und dadurch in Tetroxyde überzugehen vermögen, ist durch die Versuche von Joannis⁶⁾ und Rengade⁷⁾ bewiesen. Der Entstehung der Tetraalkyl-ammonium-Tetroxyde in unseren Versuchen geht zweifellos ebenfalls die Bildung eines Peroxyds voraus, das dann gleichfalls durch den aus dem sich zersetzenden Wasserstoffperoxyd sich abspaltenden Sauerstoff in das Tetroxyd übergeführt wird. Die Bildung der Tetroxyde aus den wäßrigen Lösungen kann natürlich in allen Fällen erst dann be-

⁵⁾ B. 49, 1674 [1916].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 116, 1372 [1893].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 144, 753, 920 [1907].

ginnen, wenn die Reaktionsgemische an freien Wasser-Molekülen weitgehend verarmt sind, da sie bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig sind. Wenn trotzdem sowohl die von Schöne wie die von uns dargestellten, Tetroxyde enthaltenden, Produkte einen Gehalt an Wasser aufweisen, so handelt es sich hier um Wasser, das in Form eines Hydrates an die Alkali- bzw. Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde fest gebunden ist.

Über die Entstehung der Hydroxoxyde aus Ozon und Alkali- bzw. Tetraalkyl-ammoniumhydroxyden kann man sich folgende Vorstellung machen: Wie schon erwähnt wurde, wird Ozon durch diese Hydroxyde in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt, und hierbei dürfte es intermediär zur Bildung von Sauerstoff-Doppelatomen mit freien Valenzen $-O-O-$ kommen. Diese sind es wahrscheinlich, denen im Gegensatz zu den Molekülen des gewöhnlichen Sauerstoffs die Fähigkeit zugeschrieben werden kann, sich an Alkali- und Ammoniumhydroxyde unter Bildung von Hydroxoxyden anzulagern.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Versuche verwendete Wasserstoffperoxyd war reinstes Mercksches 30-proz. Präparat; die Lösungen der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde waren teils fertig von Kahlbaum bezogen, teils wurden sie aus den von der gleichen Firma gelieferten Halogeniden der Ammoniumbasen durch Umsetzen mit Silberoxyd von uns dargestellt. Hierbei mußte besonders darauf gesehen werden, die Lösungen von den letzten Spuren gelösten Silbers zu befreien, da durch diese das Wasserstoffperoxyd eher zersetzt wird, als es mit dem Ammoniumhydroxyd zu reagieren vermag. Wir erreichten dies durch Schütteln der Lösungen mit Calciumhydroxyd, wodurch gleichzeitig auch die Kohlensäure aus denselben beseitigt wurde. Die zu den Versuchen dienenden Lösungen enthielten gewöhnlich 6–10% Ammoniumbase und wurden mit einem solchen Überschuß von Wasserstoffperoxyd zusammengebracht, daß etwa zehn Mol. des letzteren auf ein Mol. Base kamen. Die beiden Lösungen wurden in einem sehr sorgfältig gereinigten Wägegläschen aus Jenaer Glas gemischt und dieses dann in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht, der bis auf etwa 1–2 mm evakuiert wurde. Das Vakuum, das sich infolge einer aus der Flüssigkeit bald einsetzenden Sauerstoff-Entwicklung verminderte, wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Man öffnete den Exsiccator frühestens nach Verlauf einer, häufig erst mehrerer Wochen, verschloß das Gläschen, brachte es zur Wägung und benutzte die ganze Menge des im Gläschen befindlichen Abdampfdruckstandes, ohne ihn erst aus dem Gläschen zu entfernen, direkt zur Analyse. Man brachte es hierfür in eine weithalsige Flasche, die mit einem 3-fach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging ein Tropftrichter, durch die anderen Glasröhren. Jede der letzteren war mit einem Dreiwegehahn versehen, mit Hilfe dessen das eine Rohr entweder mit einer Stickstoff- oder einer Kohlensäure-Quelle, das andere entweder mit einer Luftpumpe oder mit einem mit Kalilauge beschickten Azotometer in Verbindung gesetzt werden konnte. Die die Analysensubstanz enthaltende Flasche wurde nun zuerst einerseits an den Stickstoff-Gasometer, andererseits an die Pumpe angeschlossen, mehrmals abwechselnd evakuiert und mit sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt und zum Schluß bis auf etwa 1 mm evakuiert. Sie wurde dann auf etwa -15°

abgekühlt und durch den Tropftrichter eine bestimmte Menge stark gekühlter titrierter Salzsäure oder Schwefelsäure in sie gesaugt, die die Substanz auflöste. Durch das sich hierbei entwickelnde Sauerstoff-Gas wurde natürlich das Vakuum teilweise aufgefüllt. Man schaltete jetzt die Dreiwegehähne um und stellte die Verbindung der Flasche mit dem Kohlensäure-Entwickler und Azotometer her und trieb das entwickelte Gas durch einen Kohlensäure-Strom in das letztere über. Der Gehalt des Gases an Sauerstoff wurde jedesmal noch besonders durch Analyse festgestellt. In der mineralsauren Lösung der Analysesubstanz wurde einerseits die Menge des Tetramethyl-ammoniumhydroxyds alkalimetrisch, andererseits die Menge des H_2O_2 jodometrisch ermittelt⁸⁾.

Von 20 von uns angestellten Versuchen, die zur Gewinnung von Tetramethyl-ammonium-Tetroxyd enthaltenden Produkten führten, seien die folgenden hier mitgeteilt.

Versuch 1: Der aus 2 ccm 10-proz. Tetramethyl-ammoniumhydroxyd-Lösung und 2 ccm 30-proz. H_2O_2 nach 12 Tagen entstandene Abdampfrückstand wog 0.2259 g. Beim Lösen in 10 ccm 0.58-n. HCl entwickelten sich 17.5 ccm Sauerstoff (19°, 748 mm), d. h. 0.0230 g, entspr. 10.18 % vom Gewichte der Analysesubstanz. Je 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung setzten die 1.48 ccm $n/_{10}$ -Natriumthiosulfat entsprechende Jodmenge in Freiheit bzw. brauchten 3.68 ccm $n/_{10}$ -KOH zur Neutralisation. Hieraus folgt einmal, daß der Gehalt der Substanz an Peroxyd-Sauerstoff 10.24 % betrug. Verhältnis von Peroxyd- zu Exo-Sauerstoff also wie 1 : 1, entsprechend der Formel $[\text{O}_2, 2 \text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{O}_2$. Andererseits ergab sich aus der Alkali-Titration der Gehalt der Substanz an $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ zu 69.54 %⁹⁾. Hieraus berechnet sich, daß das analysierte Präparat zu 67.71 % aus Tetroxyd, zu 27.36 % aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und zu 4.93 % aus Wasser bestand.

Versuch 2: Angewendet die gleiche Menge Ammoniumbase und H_2O_2 wie im Versuch 1. Abdampfrückstand: 0.1894 g; beim Lösen abgespaltener Sauerstoff: 16.4 ccm (19°, 749 mm) = 11.38 %. Peroxyd-Sauerstoff 12 %. Verhältnis der beiden Sauerstoffarten zueinander wie 1 : 1.05. Gehalt der Substanz an Tetramethyl-ammonium: 66.90 %. Die Substanz bestand also zu 77.52 % aus Tetroxyd, zu 15.69 % aus Hydroxyd und zu 6.79 % aus Wasser.

Aus den gleichen Ausgangslösungen wie in Versuch 1 und 2 wurden noch drei Präparate dargestellt, die den Analysen zufolge zu 67.25 bzw. 67.63 bzw. 61.81 % aus Tetramethyl-ammonium-Tetroxyd bestanden. Die nach Ausführung der Analysen übrig gebliebenen Reste der salzsauren Lösungen aller fünf Substanzen wurden zusammengegeben und auf Tetramethyl-ammoniumjodid verarbeitet. Dazu wurden aus ihnen

⁸⁾ Bei den zahlreichen Versuchen über die Einwirkung von H_2O_2 auf organische Ammoniumhydroxyde ereigneten sich zwei Male beim Eindampfen der Versuchslösungen im Vakuum-Exsiccator — beide Male während der Nacht — Explosionen, von denen die eine sehr heftig gewesen sein muß, da bei ihr das Glas eines starkwandigen Exsiccators glatt durchschlagen wurde. Bei der anderen wurde nur der Deckel des Exsiccators abgedeckt. Die betreffenden Versuche unterschieden sich von allen übrigen nur dadurch, daß bei ihnen einmal der Exsiccator sogleich stärker — bis auf etwa 0.1 mm — evakuiert war, und daß außerdem im Exsiccator eine Scheibe frischen, nicht ausgeglühten Asbests sich befand. Als die letztere weggelassen und das Vakuum im Exsiccator nur bis etwa 1.0 mm gesteigert wurde, ereigneten sich niemals mehr Explosionen. Vielleicht enthielt der Asbest irgend welche Verunreinigung organischer Natur, die mit dem verdampfenden Wasserstoffperoxyd eine explosive Verbindung gebildet hatte.

⁹⁾ Im Rückstand ist nie mehr die ganze in den Versuch eingeführte Menge der Ammoniumbase vorhanden, da infolge der während des Eindampfens eintretenden Gasentwicklung ein Teil der Flüssigkeit aus dem Wägegöläschen verspritzt.

die Chlor-Ionen zunächst durch Silberoxyd entfernt, das Filtrat von dem Silberniederschlag zur Zerstörung des H_2O_2 in einer Platinschale erwärmt, dann mit Jodwasserstoff neutralisiert, eingedampft und schließlich mit Alkohol gefällt. Hierbei wurden 0.980 g durch Analysen identifiziertes Jodid erhalten, während nach der alkalimetrischen bzw. acidimetrischen Bestimmung 1.110 g hätten erhalten werden müssen. Die Differenz betrug also nur 0.130 g. Aus dem Resultat geht jedenfalls hervor, daß die Tetramethylammoniumgruppe während des Versuches erhalten geblieben war.

Versuch 3: Abdampfrückstand (erhalten nach 10 Tagen aus 0.2 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{OH}$ und 0.6 g H_2O_2) 0.2065 g; beim Lösen in Schwefelsäure entwickelter Sauerstoff 0.0189 g = 9.16 %; Peroxyd-Sauerstoff: 9.07 %. Verhältnis von Exo- zu Peroxyd-Sauerstoff wie 1.01 : 1. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$: 0.1339 g = 64.95 %. Hiernach bestand die Substanz aus 60.45 % Tetroxyd, 27.96 % Hydroxyd, 11.59 % Wasser.

Von den 5 Versuchen, bei denen Tetraäthyl-ammonium-Tetroxyd enthaltende Präparate gewonnen wurden, sei der folgende hier angeführt.

Versuch 4: Angewandt 3 ccm 10-proz. Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd-Lösung und 2 ccm 30-proz. H_2O_2 . Abdampfrückstand nach 7 Tagen 0.0769 g; beim Lösen entwickelter Sauerstoff 3.35 ccm (19°, 753 mm) = 5.76 %, Peroxyd-Sauerstoff 0.0044 g = 5.78 %. Verhältnis beider wie 1 : 1. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$: 74.48 %, die Substanz bestand also zu 58.48 % aus Tetroxyd, zu 31.14 % aus Hydroxyd und zu 10.38 % aus Wasser.

Versuch 5: Der Eindampfrückstand (erhalten nach 16 Tagen aus 1.5 g einer 10-proz. Lösung von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und 0.2 g 30-proz. H_2O_2) wog 0.2081 g. Beim Lösen in Salzsäure entwickelten sich nur Spuren von Sauerstoff, und die Lösung enthielt H_2O_2 , dessen Gehalt an Sauerstoff insgesamt 0.0214 g betrug. Der Gehalt der Lösung an $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ betrug 0.0898 g, entspr. 43.16 %. Die Substanz bestand hiernach zu 54.1 % aus einem Peroxyd des Tetraäthyl ammoniums der Zusammensetzung $[\text{O}_2, 2 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, H_2O_2 , zu 45.9 % aus Wasser. Ähnliche Resultate ergab eine Anzahl weiterer Versuche, bei denen annähernd äquimolekulare Mengen H_2O_2 und Ammoniumbase eingedampft wurden.

81. F. Arndt und W. Partale: Über das Produkt aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan, sowie über seine Umwandlungsprodukte.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Nachdem kürzlich von anderer Seite¹⁾ neue Versuche mit Diazo-methan in Aussicht gestellt wurden, sollen im Folgenden die bisherigen Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung mitgeteilt werden, um uns deren ungestörte Fortsetzung zu sichern.

Nach einer bisher als allgemeingültig betrachteten Reaktion geben Aldehyde mit Diazo-methan schließlich die entsprechenden Methylketone, wie Schlotterbeck²⁾, z. B. am Übergang von Benzaldehyd in Acetophenon, zeigte. Schon zwei Jahre früher wurde diese Reaktion von Hans Meyer³⁾ beobachtet, welcher Diazo-methan auf die drei Nitrobenzaldehyde einwirken ließ. Er erhielt aus *o*-Nitro-benzaldehyd ein „bräunliches Öl, das anscheinend unzersetzt destillierbar ist“, aus *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd dagegen krystallisierte Stoffe, deren Identität mit *m*- bzw.

¹⁾ R. Rotter, Monatsh. Chem. **47**, 353 [1926].

²⁾ F. Schlotterbeck, B. **40**, 479 [1907], **42**, 2559 [1909].

³⁾ Hans Meyer, Monatsh. Chem. **26**, 1300 [1905].