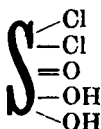
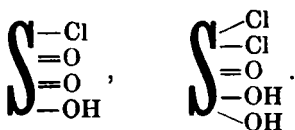


Säuren sind. Wenn das Sulfurylchlorid bei der Bildung des Hydrates Wasser chemisch bindet, so muss ein Körper von der Formel



entstehen, der sich mit Wasser sofort unter Bildung von Schwefelsäure umsetzen müsste, wie es bekanntlich die ganz analog constituirte Chlorsulfonsäure thut, die mit Wasser explosionsartig reagirt:



Wir sind aber im Stande, noch einen weiteren Beweis dem beizufügen, da es gelingt, das Hydrat des Sulfurylchlorids in Gegenwart von Mononatriumcarbonat zu erzeugen, wenn man Sulfurylchlorid in eine Eisstücke enthaltende Lösung dieses Salzes einträgt. Allerdings ist die Beständigkeit des Hydrates unter diesen Umständen nur eine geringe, aber die Krystalle bilden sich doch wenigstens und halten sich eine kurze Zeit.

Da hiernach das Hydrat des Sulfurylchlorids kein chemisch gebundenes Wasser enthält, so wird man dasselbe auch von den analogen Hydraten des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds annehmen müssen.

115. Adolf Baeyer und Victor Völliger: Ueber Aethylhydroperoxyd.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

In der Mittheilung über das Diäthylperoxyd ¹⁾ haben wir schon angegeben, dass bei der Einwirkung von Aethylsulfat auf eine alkalische Hydroperoxydlösung neben Diäthylperoxyd ein Körper entsteht, dem wir vermuthungsweise die Formel eines einfach äthylirten Hydroperoxydes zugeschrieben haben. Diese Ansicht hat sich bei der weiteren Untersuchung bestätigt, und wir sind im Stande eine eingehendere Beschreibung des Aethylhydroperoxydes zu geben.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3387 [1900].

Aethylhydroperoxyd, $C_2H_5O.OH$.

Das Aethylhydroperoxyd bildet sich immer beim Schütteln von Aethylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung, und zwar um so reichlicher, je grösser der Ueberschuss von angewandtem Hydroperoxyd ist. Zur Darstellung empfiehlt sich folgendes Verfahren:

100 g Diäthylsulfat wurden mit einer Mischung von 340 g 10.8-procentigem Hydroperoxyd mit 345 g 42-procentiger Kalilauge in der in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise geschüttelt, bis eine ausgeätherte Probe nicht mehr Diäthylsulfat nachweisen liess. Die Hauptreaction ist nach 2—3 Stunden unter Temperaturerhöhung von $15-20^\circ$ vorbei; es empfiehlt sich aber, zur Entfernung der letzten Spuren von Diäthylsulfat im Ganzen etwa 10 Stunden lang zu schütteln. Man erhält so eine fast klare Lösung, während bei Anwendung von weniger Hydroperoxyd eine ölige Schicht von Diäthylperoxyd gebildet wird.

Zur Isolirung der Substanz wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und aus dem Oelbade überdestillirt, bis das Uebergehende mit angesäuerter Jodkaliumlösung beim Erwärmen nicht mehr erhebliche Mengen von Jod abschied. Das Aethylhydroperoxyd geht hierbei mit Alkohol und Wasser zusammen zwischen 90° und 100° über. Nach der jodometrischen Prüfung hatten sich etwa 50 pCt. der Theorie an Aethylhydroperoxyd gebildet.

Da der Siedepunkt desselben unter 100° liegt, kann eine weitere Concentration durch Wiederholung der Destillation erzielt werden, ohne dass es jedoch möglich ist, den immer in reichlicher Menge beigemischten Alkohol zu entfernen. Zu letzterem Zweck wurde das rohe Destillat mit einem Ueberschuss von Kalilauge versetzt und im Vacuum bei etwa 30° bis auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Da das Aethylhydroperoxyd schwach saure Eigenschaften besitzt, bleibt es hierbei grösstentheils zurück. Die Flüssigkeit wurde hierauf wieder angesäuert und destillirt, und das zuerst übergehende mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei sich das Aethylhydroperoxyd als leichte ölige Schicht abschied. Diese wurde nach dem Aufnehmen in Aether mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bei 100 mm Druck wiederholt fractionirt.

Hierbei resultirten folgende drei Fractionen, deren Gehalt an Aethylhydroperoxyd jodometrisch bestimmt wurde. Angewandt: 15 g Substanz.

Siedetemperatur:	Gewicht:	Gehalt:
26—47°	5.3 g	62.0 pCt.
47—49°	2.8 »	81.7 »
49—63°	5.7 »	72.6 »

Es ergibt sich hieraus, dass man bei Anwendung grösserer Mengen wohl im Stande sein dürfte, das Aethylhydroperoxyd in an-

nähernd reinem Zustande zu erhalten. Indessen wird dies durch die leichte Zersetzbarkeit der Substanz erschwert, da beim Stehen und bei der Destillation immer ein Theil unter Bildung von Essigsäure und Alkohol zersetzt wird. Auch hielt uns die Gefahr, welche mit der Handhabung dieser heftig explodirenden Substanz verbunden ist, davon ab, grössere Mengen in Arbeit zu nehmen. Die concentrirteste Lösung, die wir erhielten, war demnach etwa 80-procentig, beigemischt sind, nach der Analyse zu urtheilen, Wasser, Alkohol und Spuren von Essigsäure. Das Wasser konnte durch Natriumsulfat nicht ganz entfernt werden, Kaliumcarbonat ist zum Trocknen nicht anwendbar, weil es sich in der Substanz reichlich löst, ebensowenig Chlorcalcium und Kalk. Da wir ferner in der Baryumverbindung eine beständige, schön krystallisirende Substanz auffanden, die bei der Analyse scharf stimmende Zahlen gab, haben wir uns nicht weiter bemüht, das Aethylhydroperoxyd im freien Zustande völlig zu reinigen.

Analyse des 80-procentigen Aethylhydroperoxyds.

Zur Verbrennung wurde die Substanz wegen ihrer explosiven Eigenschaften in ein mit einem Glasstopfen versehenes U-Röhrchen gebracht, welches mit dem Verbrennungsrohr verbunden war, und in einem Stickstoffstrom verdunstet. Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt; erstens jodometrisch durch Vermischen der Substanz mit überschüssiger, angesäuerter Jodkaliumlösung, 24-stündiges Stehenlassen und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Daneben wurde immer ein blinder Versuch angestellt. Zweitens nach der in der Abhandlung über Diäthylperoxyd beschriebenen Methode durch Behandeln mit Zinkfeile, Essigsäure und Salzsäure.

0.1874 g Subst.: 0.2535 g CO₂, 0.1684 g H₂O. — 0.1006 g Subst. brauchten 26.5 ccm $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung. — 0.4530 g Subst. entsprachen 134.3 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck.

C₂H₆O₂. Ber. C 38.71, H 9.68, act. O 25.81.

Gef. » 36.89, » 9.98, » » 21.07 (jodometr.).

» 21.24 (mit Zink).

Diese Zahlen sprechen dafür, dass dem Aethylhydroperoxyd sowohl Wasser als auch Alkohol beigemischt waren.

Das Aethylhydroperoxyd besitzt einen Siedepunkt, der etwas unter 100° liegt; man kann ihn etwa auf 95° schätzen. Es verhält sich gegenüber Lösungsmitteln ungefähr wie Alkohol, ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, aus der wässrigen Lösung ausfällbar durch Ammoniumsulfat und Kaliumcarbonat. Der Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Chlorkalk und Acetaldehyd. Ein Tropfen der concentrirten Lösung, auf die Haut gebracht, bewirkt eine schwache Entzündung. Beim Aufbewahren ist die Substanz ziemlich beständig.

Eine 81.66 procentige Lösung enthielt nach 5 Wochen noch 79.64 pCt., eine 0.96-procentige nach 6 Wochen noch 0.89 pCt. Beim Ueberhitzen der Dämpfe eines Tropfens im Reagensrohr tritt eine mittelstarke Detonation ein. Bringt man zu einem in einem Reagensrohr befindlichen Tropfen soviel molekulares Silber, dass die Flüssigkeit ganz aufgesaugt wird, so findet nach einigen Secunden eine mit scharfem Knall verbundene Explosion statt. In verdünnterer wässriger Lösung ist die Substanz ganz ungefährlich und verhält sich also in dieser Beziehung genau wie das Hydroperoxyd.

Das Aethylhydroperoxyd ist eine schwache Säure, etwa von der Stärke eines Phenols, und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden Salze, welche sich im Allgemeinen ähnlich verhalten wie die Salze des Hydroperoxyds. Sehr abweichend ist dagegen das Verhalten des Aethylhydroperoxyds von dem des Hydroperoxyds in Bezug auf Oxydation und Reduction. Während das Hydroperoxyd ein starkes Reduktionsmittel, aber ein schwaches Oxydationsmittel ist, so tritt das Reduktionsvermögen bei dem Aethylhydroperoxyd ganz zurück; die Substanz erscheint vielmehr in den meisten Fällen nur als Oxydationsmittel.

Salze des Aethylhydroperoxyds.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Aethylhydroperoxyds mit Kali oder Natron, so erhält man eine salzartige Verbindung, welche beim Eindunsten im Vacuum keine besondere Neigung zur Krystallisation zeigt. Calciumhydroxyd wird davon aufgelöst, die Lösung hinterlässt beim Eindunsten in kleinem Maassstabe eine blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse; ebenso verhält sich Baryt. Mit Magnesia und den Hydroxyden der schweren Metalle verbindet sich das Aethylhydroperoxyd dagegen nicht, mit Ausnahme von Bleioxyd. Es verhält sich in dieser Beziehung also ähnlich wie ein Phenol. Leicht oxydirbare Metallhydroxyde werden oxydirt, Metallsäuren dagegen nicht. Genauer untersucht wurde die Baryumverbindung, welche ebenso wie die des Hydroperoxyds sich durch Beständigkeit auszeichnet.

Baryumäthylperoxyd.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wurde Barythydrat in einer überschüssigen, wässrigen Lösung von Aethylhydroperoxyd gelöst und im Vacuum eingedampft, wobei eine blättrige Krystallmasse erhalten wurde. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre vom Baryumcarbonat abfiltrirt und dann wieder im Vacuum concentrirt. Es schieden sich dabei grosse, glänzende Prismen ab, welche zur Analyse verwendet wurden. Da das Salz an der Luft sehr leicht Kohlensäure

anzieht, konnte es nicht zerrieben werden; bei dem Versuche, mit größeren Stücken eine Verbrennung vorzunehmen, explodirte das Salz mit solcher Heftigkeit, dass auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung nach der gewöhnlichen Methode verzichtet werden musste. Es wurde deshalb nur der Kohlenstoff durch Oxydation mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure nach der Messinger'schen Methode bestimmt, welche sehr gute Resultate gab. Die Bestimmung des Baryums erfolgte in der gewöhnlichen Weise durch Fällung mit Schwefelsäure, die des activen Sauerstoffes durch jodometrische Titration wie oben angegeben ist. Da hiernach drei Elemente genau bestimmt wurden, konnte auf die directe Feststellung des Wasserstoffgehaltes verzichtet werden.

Die Verbrennung nach der Messinger'schen Methode¹⁾ wurde folgendermaassen ausgeführt. In das Kölbchen wurden 7 g reines Kaliumdichromat und 5 g Wasser gegeben und dann die Substanz in dem Messinger'schen Röhrchen mittels eines Platindrahtes eingeführt. Nachdem durch Neigen des Apparates die Substanz mit dem Wasser in Berührung gebracht war, wurden durch das Trichterrohr zunächst 5 g verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig zugefügt und schliesslich, nachdem die Einwirkung vorüber war, 100 g concentrirte Schwefelsäure zufließen gelassen. Im Uebrigen wurde nach Messinger's Vorschrift verfahren. Zur Controlle wurde in derselben Weise eine Verbrennung von Aethylalkohol ausgeführt; sie ergab 52.24 pCt. C anstatt 52.17 pCt. Die drei ersten Bestimmungen wurden mit einem und demselben Präparat gemacht, die beiden anderen mit einem zweiten.

0.4535 g Sbst.: 0.2715 g CO₂. — 0.2564 g Sbst.: 0.2024 g SO₄ Ba. — 0.1824 g Sbst. brauchten 24.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung. — 0.2184 g Sbst.: 0.1720 g SO₄ Ba. — 0.1950 g Sbst. brauchten 26.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.



Ber. C 16.27, Ba 46.44, act. O 10.85.

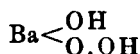
Gef. » 16.33, » 46.41, 46.31, » » 10.77, 10.73.

Die Substanz enthält also 2 Moleküle Krystallwasser, welche fest haften und im Exsiccator über Chlorcalcium nicht fortgehen. Beim Erhitzen werden die Krystalle undurchsichtig und explodiren dann, die Explosion setzt sich aber nicht auf die ganze Masse fort, sodass beim Erhitzen einer kleinen Menge im Reagensrohr immer wieder Explosionen eintreten, wenn man das Salz wieder in die Flamme hält. Beim Reiben explodirt die Substanz nicht, beim Schlagen tritt eine geringe Verpuffung ein. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol daraus in feinen Nadeln gefällt. Kohlensäure zersetzt es vollständig. Das Baryumsalz kann

¹⁾ Diese Berichte 23, 2756 [1890].

man benutzen, um sich eine vollständig reine, wässrige Lösung von Aethylhydroperoxyd zu verschaffen, durch Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure.

Wenn man die Eigenschaften des Baryum-Aethylperoxyds mit denen des Baryumperoxyds vergleicht, so findet man eine so grosse Uebereinstimmung mit Ausnahme der Löslichkeit, dass man daraus auch auf eine Aehnlichkeit der Constitution schliessen muss. Nun ist aber die gewöhnliche Formel des Baryumperoxyds, BaO_2 so abweichend, dass einem Körper von dieser Constitution gewiss andre Eigenschaften zukommen müssten. Abgesehen davon, dass es uns während des ganzen Verlaufs unserer Arbeiten über Hydroperoxyd nie möglich gewesen ist, ein Peroxyd nachzuweisen, in welchem beide Sauerstoffatome an ein und demselben Atom befindlich sind, so müsste doch jedenfalls in dem Baryumperoxyd von der Formel BaO_2 eine Spannung vorhanden sein, welche der im Baryumoxyd und Calciumoxyd auftretenden entspricht und eine Wasseraufnahme bedingen würde. Nun verbindet sich das Baryumperoxyd zwar mit Wasser, aber dies Wasser kann nur Krystallwasser sein, da die chemische Bindung von Wasser die Entstehung von



zur Folge haben würde, von dem man sich schwer vorstellen kann, dass es in Wasser so gut wie unlöslich sein sollte. Wir schliessen daraus, dass das Baryumperoxyd und das Baryumperoxydhydrat die dem Baryumäthylperoxyd entsprechende Formel



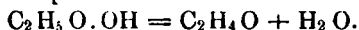
besitzen.

Die Lösung des Baryumäthylperoxyds giebt mit Calciumsalzen keinen Niederschlag, fällt aber aus Chlormagnesiumlösung das Hydroxyd; ebenso verhalten sich Zinkacetat und Kupfernitrat. Aus Silber- und Quecksilber-Salzen fällt es die Oxyde, aus Ferrosalzen Ferrihydroxyd, aus Mangansalzen Braunstein, aus Kobaltsalzen schwarzes Kobaltoxyd, aus Nickelsalzen dagegen grünes Nickelhydroxyd. Dies Verhalten entspricht ganz dem des Hydroperoxyds. Mit Bleinitrat giebt es einen weissen, käsigen Niederschlag, der schnell gelb wird.

Verhalten des Aethylhydroperoxyds gegen Silber, Platin und Quecksilber.

Fein vertheiltes, metallisches Silber wirkt sehr energisch auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd ein und bewirkt, wie oben angegeben, unter Umständen sogar eine Explosion desselben. Von verdünnten Lösungen wird molekulares Silber langsam zu Silberoxyd

oxydirt, daneben entsteht durch katalytischen Zerfall des Aethylhydroperoxyds Sauerstoff und Aethylalkohol. Die Reaction verläuft übrigens nicht glatt, indem sich neben Alkohol noch Acetaldehyd, Essigsäure und Spuren von complicirteren Substanzen bilden, deren Gegenwart sich durch den Geruch bemerkbar macht. Die Bildung des Acetaldehydes entspricht einer einfachen Wasserabspaltung.



Versuch. 10 g rohes, alkoholfreies Baryumäthylperoxyd, welches nach der Titration 2,2 g Aethylhydroperoxyd enthielt, wurden in 50ccm Wasser gelöst, das Baryum durch Neutralisation mit Schwefelsäure gefällt und 10 g molekulares Silber zugegeben. Es macht sich bald eine langsame Gasentwicklung bemerkbar, und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Silberoxyd braun. Nach 48 Stunden hörte die Gasentwicklung auf, welche etwa 100ccm Sauerstoff geliefert hatte. Wäre die ganze Menge des Aethylhydroperoxyds katalytisch zersetzt worden, so hätten sich etwa 400ccm entwickeln müssen.

Der Kolbeninhalt wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Zuerst ging etwas Acetaldehyd über, der durch die Silberreaction nachgewiesen wurde, dann Aethylalkohol, der den Geruch von verbranntem Zucker zeigte. Diäthylperoxyd hatte sich nicht gebildet, wenigstens war es durch einen glimmenden Spahn nicht nachzuweisen. Gewonnen wurden nach üblicher Reinigung 1.3 g Aethylalkohol vom Siedepunkt $75-77.5^\circ$ uncorr. Der aus Baryumsulfat, Silbersulfat, metallischem Silber und Wasser bestehende Kolbeninhalt wurde mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und im Filtrat das gelöste Silber als Chlorsilber bestimmt. Nach dieser Bestimmung hatten sich 1.3 g Silber in Silberoxyd verwandelt. Wenn aller activer Sauerstoff zu diesem Zwecke verbraucht worden wäre, so müssten 7.7 g Silber oxydirt worden sein. Es ergiebt sich hieraus, dass eine etwa 5-procentige Lösung von Aethylhydroperoxyd auf molekulares Silber in der Weise wirkt, dass etwa $\frac{1}{6}$ zur Oxydation des Silbers verwendet wird, während der Rest theils durch Katalyse zerfällt, theils anderweitig zersetzt wird.

Silberoxyd entwickelt mit einer 1-procentigen Lösung auch nach tagelangem Stehen fast kein Gas, in der Flüssigkeit war ziemlich viel Silber gelöst, wahrscheinlich als Silberacetat, das Silberoxyd war schwarz geworden und zum Theil in metallisches Silber verwandelt.

Dieses Verhalten des Aethylhydroperoxyds gegen Silber und Silberoxyd ist in hohem Grade bemerkenswerth, weil das nicht alkylirte Hydroperoxyd gerade umgekehrt auf Silber und Silberoxyd einwirkt, indem es Ersteres nicht angreift und Letzteres, wie wir in einer besonderen Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd« (s. S. 749) von neuem festgestellt haben, zu metallischem

Silber reducirt. Was den Verlauf der Katalyse betrifft, so wirkt metallisches Silber auf Aethylhydroperoxyd katalysirend, Silberoxyd dagegen nicht, wodurch wahrscheinlich gemacht wird, dass das Silberoxyd auch nicht katalysirend auf das Hydroperoxyd einwirkt, was direct wegen sofortiger Reduction desselben nicht nachgewiesen werden kann.

Platinmohr und Platinschwamm wirken auffallender Weise auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd fast nicht ein, verdünnte Lösungen zeigen eine mässige Gasentwicklung.

Endlich ist die energische Oxydationswirkung des Aethylhydroperoxyds auf Quecksilber sehr bemerkenswerth. Die Dämpfe der Substanz schwärzen Quecksilber sofort, die Lösungen verwandeln es je nach den Verhältnissen in eine schwarze Masse, in gelbes Quecksilberoxyd oder in weisse Krystalle. Katalytische Zersetzung wurde nicht beobachtet.

Da Aethylhydroperoxyd so stark oxydirend auf die edlen Metalle Silber und Quecksilber einwirkt, so hätte man glauben sollen, dass es Zink, Aluminium und Magnesium noch energischer angreifen würde. Diese Metalle sind indessen in Pulverform ohne augenblickliche Wirkung. Ebenso wirkt rother Phosphor nicht ein. Zinkstaub und Eisessig reduciren dagegen augenblicklich unter starker Erwärmung.

Angesäuerte Permanganatlösung wird von Aethylhydroperoxyd viel langsamer entfärbt als durch Hydroperoxyd, und zwar unter Sauerstoffentwicklung. Nach der von uns vertretenen Anschauung¹⁾ müsste hierbei die Gruppe $C_2H_5.O.O.$ durch Wegoxydation des Wasserstoffatoms entstehen, die dann unter Sauerstoffabspaltung zerfällt, wir haben indessen bisher keine Versuche angestellt, um Aufklärung über den Mechanismus dieser Reaction zu erhalten. Jedenfalls ist aber die grosse Widerstandsfähigkeit der Aethylgruppe gegen die Oxydation durch den activen Sauerstoff, sowohl in diesem Falle als auch bei der Katalyse des Aethylhydroperoxyds, bemerkenswerth.

Auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ist Aethylhydroxyd ohne Wirkung, was insofern auffallend ist, als es doch in anderen Fällen, z. B. dem Silber, der schwefligen und der salpetrigen Säure gegenüber, ein starkes Oxydationsmittel ist.

Jodwasserstoff wird von dem Reagens etwa eben so schnell wie von Hydroperoxyd zersetzt; concentrirte Jodwasserstoffsäure und concentrirtes Aethylhydroperoxyd wirken dagegen explosionsartig auf einander ein. Mit Jod in Kalilauge zusammengebracht, giebt die verdünnte Lösung des Aethylhydroperoxyds viel leichter und reichlicher Jodoform als es Aethylalkohol thut. Guajakinctur wird davon

¹⁾ Diese Berichte 33, 2488 [1900].

ebensowenig gebläut wie von Hydroperoxyd. Gegen Schwefelwasserstoffwasser verhält es sich ebenfalls wie Hydroperoxyd, indem langsam Schwefel abgeschieden wird. Schweflige Säure wirkt augenblicklich unter starker Erwärmung, indem Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure entstehen. Die Aethylschwefelsäure wurde durch Darstellung des Baryumsalzes nachgewiesen. Auf Stickoxyd wirkt die Substanz nur äusserst langsam ein. Salpetrige Säure giebt augenblicklich eine ölige Abscheidung von Aethylnitrat, Aethylnitrit wird davon in Aethylnitrat verwandelt, Amylnitrit giebt Aethylnitrat und Amylalkohol. Ueber diese Reactionen wird in einer besonderen Mittheilung ausführlicher berichtet.

Blut wird von der 5-procentigen Lösung braunschwarz gefärbt ohne nennenswerthe Gasentwicklung, ein bemerkenswerther Unterschied von dem Verhalten des Hydroperoxyds.

Aethylester der Persäuren oder acylirte Derivate des Aethylhydroperoxyds.

Säure-Anhydriden und -Chloriden gegenüber verhält sich das Aethylhydroperoxyd wie das nicht alkylirte Hydroperoxyd, also phenol-ähnlich. Die entstehenden Verbindungen haben zwar die Formel der Aethylester von Persäuren, zerfallen aber bei der Verseifung in die Carbonsäure und Aethylhydroperoxyd, weshalb sie eigentlich besser als acylirte Derivate des Letzteren zu bezeichnen sind.

Essigsäureanhydrid giebt auch mit verdünnten Lösungen eine ölige Abscheidung, welche nichts anderes sein kann als Acetopersäureäthylester. Die Substanz besitzt einen chlorkalkähnlichen Geruch und wird leicht von wässriger Natronlauge verseift. Die angesäuerte Lösung scheidet beim Zusatz von Jodkalium langsam Jod aus, enthält also Aethylhydroperoxyd und keine Spur von Acetopersäure, welche Jod sofort als schwarzes Pulver ausfällt. Genauer wurde die Substanz nicht untersucht.

Um für die Analyse einen krystallisirten Ester zu gewinnen, liessen wir *p*-Nitrobenzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Aethylhydroperoxyd einwirken. Es wurde in der That auch ein krystallisirter Ester erhalten, der sich aber so leicht wieder in die beiden Componenten zersetzte, dass wir ihn ebenfalls nicht näher studirten. Bessere Resultate erzielten wir mit dem Terephthalsäureester.

Aethylester der Terephthaldipersäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.O.O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO.O.O.C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

2 g Baryumäthylperoxyd wurden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 1 g Terephthalsäurechlorid, gelöst in der zehnfachen Menge Benzol, so lange durchgeschüttelt, bis eine abgegosse-

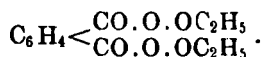
Probe der Benzollösung mit Silbernitrat nicht mehr Chlor nachweisen liess, was ungefähr 10 Minuten dauerte. Die erhaltene Emulsion wurde zur Entfernung von kohlensaurem und terephthalsurem Baryum durch ein mit Benzol getränktes Filter mittels der Pumpe durchgesaugt, das Benzol vom Filtrat abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum möglichst rasch eingedunstet. Aus der stark concentrirten Lösung kommt die Substanz in grossen Blättern heraus, welche direct analysirt wurden.

0.2002 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.0869 g Sbst. brauchten 13.95 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Thiosulfatlösung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 56.69, H 5.51, act. O 12.60.

Gef. » 56.29, » 5.58, » » 12.84.

Die Substanz hat also die Formel



Sie schmilzt bei 37° , verpufft bei starkem Erhitzen und beim Schlagen und verbrennt in der Flamme wie Schiesspulver. Der Körper ist in kleineren Mengen nicht gefährlich bei der Handhabung, da wir ihn z. B. beim Reiben in einer Reibschale nicht zur Explosion bringen konnten. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, ist er leicht löslich. Gegen wasserhaltige Lösungen ist er sehr empfindlich. Als eine Quantität von 3 g bei einer anderen Darstellung in feuchtem Zustande in wenig Alkohol gelöst wurde, erwärmte sich die Lösung nach einiger Zeit von selbst und zersetzte sich hierauf unter explosionsartigem Aufkochen in Terephthalsäure und Aethylhydroperoxyd. Die Substanz hat daher mehr die Eigenschaften eines Säureanhydrides als eines Esters. Bei der Verseifung mit wässrigem Alkali wurde keine Spur von Persäure, sondern ebenfalls nur Terephthalsäure und Aethylhydroperoxyd erhalten.

Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf tertiäre Basen.

Aethylhydroperoxyd oxydirt tertiäre Basen wie Hydroperoxyd zu Aminoxyden. Zu diesen Versuchen diente Aethylpiperidin, welches in folgender Weise dargestellt wurde.

25 g Piperidin wurden mit 80 g Kalilauge von 42 pCt. vermischt und unter Eiskühlung und beständigem Schütteln 70 g Jodäthyl eingetropt. Die Mischung wurde dann unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine Probe des obenauf schwimmenden Oeles nach dem Verdünnen mit Ligroin beim Zusatz eines Tropfens Schwefelkohlenstoff die Piperidinreaction nicht mehr gab, was nach $2\frac{1}{2}$ Stunden der Fall war. Dann wurde das Oel zur Entfernung des überschüssigen Jodäthyls angesäuert und Letzteres mit Wasserdampf übergetrieben. Die isolirte Base wurde hierauf erst mit Wasserdampf

destillirt, mit Kali getrocknet und fractionirt. Im Vorlauf waren nur Spuren von Piperidin nachzuweisen, die Hauptmenge siedete bei 127.5°. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

10 g Aethylpiperidin wurden mit 46 g Aethylhydroperoxyd von 14.3 pCt. stehen gelassen und dazwischen öfter geschüttelt, bis alles Oel sich gelöst hatte, was nach 10 Tagen der Fall war. Zur Entfernung des überschüssigen Aethylhydroperoxyds und des unveränderten Aethylpiperidins wurde die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Kohlensäure im Vacuum eingedunstet. Der zurückbleibende Syrup war identisch mit dem Aethylpiperidinoxid von Wolffenstein, wie durch Vergleichung des Pikrates und des Goldsalzes festgestellt wurde. Das Pikrat zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 145—146.5°, bei dem nach Wolffenstein dargestellten Präparat 145—148.5° (Wolffenstein¹⁾ selbst giebt den Schmelzpunkt 142—144° an).

0.2372 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.2761 g Sbst.: 37.3 ccm N (5°, 717 mm).

C₁₃H₁₈O₈N₄. Ber. C 43.58. H 5.03, N 15.64.

Gef. » 43.74, » 5.14 » 15.60.

Das Goldsalz wird durch Goldchlorid als Oel gefällt, welches beim Aufnehmen mit Aether und Verdunsten in Krystallen erhalten wird. Das Aethylhydroperoxyd wirkt daher auf Aethylpiperidin einfach oxydirend ein.

Aethylhydroperoxyd und primäre und secundäre Basen.

Aethylhydroperoxyd bewirkt in einer wässrigen Lösung von Anilin sofort eine milchige Trübung. Der gebildete ölige Körper ist in Pikrinsäure und Essigsäure nicht, in Mineralsäuren dagegen leicht löslich. Trotz mehrfacher Bemühungen ist es uns nicht gelungen, einen Einblick in die Natur dieser Substanz zu gewinnen, da sie keine krystallisirten Verbindungen gab und sehr veränderlich ist. Ebenso giebt das Reagens augenblicklich eine ölige Abscheidung, wenn man es mit Piperidin zusammenbringt. Dieser ölige Körper ist ebenfalls sehr veränderlich und machte uns durch sein chemisches Verhalten den Eindruck, als ob er eine lockere Addition von Aethylhydroperoxyd und Piperidin wäre, obgleich die geringe Löslichkeit damit schwer in Einklang zu bringen ist. Auch Diäthylamin verhält sich ähnlich.

Methylhydroperoxyd.

Zur Darstellung des Methylhydroperoxyds wurde Methylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung in derselben Weise behandelt,

¹⁾ Diese Berichte 31, 1555 [1898].

wie dies bei der Aethylverbindung beschrieben ist. Die Reaction verläuft ebenso, nur viel rascher. Das Dimethylperoxyd ist bei Zimmertemperatur gasförmig und entweicht bei der Destillation der angesäuerten Flüssigkeit; wir haben demselben keine Aufmerksamkeit geschenkt, dagegen das Methylhydroperoxyd weiter verfolgt, welches mit dem Wasser übergeht. Das Methylhydroperoxyd siedet wie das Aethylhydroperoxyd niedriger als Wasser, es kann deshalb durch nochmalige Destillation der Flüssigkeit concentrirt werden. Zur Befreiung von Methylalkohol wurde es nach der Titration mit etwas weniger als der berechneten Menge Barythydrat versetzt und im Vacuum eingedunstet. Auf Alkoholzusatz zu der stark concentrirten Lösung schieden sich lange, glänzende Nadeln der Baryumverbindung ab, welche auf eine Thonplatte gebracht wurden. Als wir die getrocknete, nur etwa $\frac{1}{2}$ g betragende Substanz in ein Röhrchen einfüllen wollten, erfolgte eine so heftige, mit Feuererscheinung begleitete Explosion, dass wir es für rathsamer hielten, das Studium der Methylverbindungen des Hydroperoxyds aufzugeben. Bemerkenswerth ist die viel grössere Explosibilität der Methylverbindung als der Aethylverbindung, ein Verhalten, welches daran erinnert, dass auch das Methylnitrat viel explosiver ist als das Aethylnitrat.

116. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd.

[Aus dem chemischen
Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf metallisches Silber stellte sich die Nothwendigkeit heraus, die vorhandenen, einander widersprechenden Angaben über die Einwirkung des nicht alkylirten Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch eigene Versuche zu controliren.

Schon Thénard¹⁾ hat gefunden, dass Hydroperoxyd das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während Letzteres das Hydroperoxyd katalytisch zerlegt, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren. Da das metallische Silber ausserordentlich heftig auch auf verdünntes Hydroperoxyd einwirkt, so folgt daraus, dass nur dann alles Silberoxyd reducirt werden kann, wenn ein Ueberschuss von Hydroperoxyd vorhanden ist, und das Silberoxyd nicht durch einen Ueberzug von Silber vor der Einwirkung geschützt wird.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 9, 96 [1818].