

Die getrocknete Verbindung ist nach der Formel  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ .

Procente: C 4.43, H 0.74, N 20.66, Ba 50.55.

Gef. » » 4.50, » 1.28, » 20.69, » 50.29.

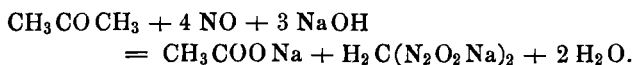
Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und wird auch von heissem Wasser nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Der Körper ist ziemlich explosiv; in wasserfreiem Zustande verpufft er beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung.

Uebergiesst man ihn mit Säuren, so wird er unter Gasentwicklung total zerstört. Unter den entweichenden Gasen befindet sich Stickoxyd. Auch Formaldehyd tritt als Zersetzungsproduct auf, was nach der Formel der Verbindung leicht verständlich ist.

Das Silbersalz der Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Silber.

Bezüglich der Entstehung des Körpers aus dem Aceton bleibt es zunächst unentschieden, wann die Abspaltung von Essigsäure erfolgt; ob bereits bei der Einwirkung des Stickoxyds, oder erst beim Auflösen des Reactionsproductes in Wasser.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung und Auflösen des entstandenen Niederschlages in Wasser wird in ähnlicher Weise Benzoësäure neben Methylendiisonitramin erhalten.

Die vorstehend erwähnten neuen Verbindungen sollen nach allen Richtungen hin untersucht und die Einwirkung des Stickoxyds bei Gegenwart von Alkali auf Nitroparaffine, Sulfinsäuren, Phenole und Basen studirt werden.

## 284. H. v. Pechmann und L. Vanino: Darstellung von Acylsuperoxyden.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die bisher bekannten, als Säure- oder Acylsuperoxyde bezeichneten Säureester des Wasserstoffsuperoxydes sind vor 36 Jahren von Brodie entdeckt und durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden der Essig- und Benzoësäurereihe auf Baryumsuperoxyd erhalten

worden. Die Darstellung des schönsten dieser Körper, des Benzoylsuperoxydes, wurde von Sonnenschein<sup>1)</sup> dadurch verbessert, dass er Benzoylchlorid in Gegenwart von viel Wasser auf Barymsuperoxydhydrat einwirken liess. Wir haben gefunden, dass, wie nach dem Sonnenschein'schen Versuch übrigens vorauszusehen, Wasserstoffsuperoxyd nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren mit grösster Leichtigkeit benzoylirt werden kann. Zur Darstellung von

#### Benzoylsuperoxyd

wurden 100 ccm käuflicher, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung so lange mit der nöthigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis sich der entstehende farblose krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrte und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Superoxyd wurde aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt. Farblose Prismen, Schmp. 103.5°. Ausbeute, welche wahrscheinlich noch erhöht werden kann, gegen 70 pCt. von der Theorie.

Nach dem modificirten Verfahren können auch die Wasserstoffsuperoxydderivate zweibasischer Säuren dargestellt werden, welche Brodie vergeblich zu isoliren versucht hat. Aus Phtalyl-, Succinyl-, Fumarylchlorid erhielten wir die entsprechenden Superoxyde als weisse pulverige Niederschläge; leider ist die Ausbeute in Folge ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien bisher wenig zufriedenstellend ausgefallen. Umsonst haben wir uns bemüht, aus Chlorameisenester oder Phosgen Kohlensäurederivate des Wasserstoffsuperoxydes zu erhalten. Von den neuen Verbindungen haben wir etwas eingehender untersucht das relativ am leichtesten zugängliche

#### Phtalylsuperoxyd, $C_8H_4O_4$ .

Zur Darstellung der Verbindung erwies es sich als zweckmässig, nicht unmittelbar vom Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem schön krystallisirten

#### Natriumsuperoxydhydrat,

wahrscheinlich  $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ <sup>2)</sup>, zugehen, welches man durch Ein-giessen einer möglichst säurefreien, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung in die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Th. Alkohol erhält. Es bildet weisse hexagonale Täfelchen, welche leicht verwittern, Kohlensäure aus der Luft absorbiren und sich ohne Erwärmung oder Gasentwicklung in Wasser lösen.

Wird das Hydrat in der 6—10fachen Menge Wasser oder besser 10 proc. Natriumacetatlösung aufgenommen und mit der äquimolecularen Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, so entsteht sofort ein weisser, pulveriger Niederschlag, welcher nach 10 bis

<sup>1)</sup> Monatshefte 7, 522.

<sup>2)</sup> Auf Grund einer Natriumbestimmung.

15 Minuten abgesaugt, zuerst vollkommen mit Wasser, dann gründlich mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen wird. Das zurückbleibende weisse Pulver, dessen Menge ca. 15 pCt. der Theorie beträgt, ist reines Phtalylsuperoxyd.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Lösungsmitteln musste es ohne Weiteres analysirt werden. Zur Elementaranalyse wurde mit Kupferoxyd gemischt, von Anfang an im lebhaften Sauerstoffstrom verbrannt und schliesslich noch  $\frac{3}{4}$  Stunden darin geglüht; anders fallen die Kohlenstoffzahlen zu niedrig aus. Bei der zweiten der mitgetheilten Analysen war der Sauerstoff ungenügend getrocknet worden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4O_4$ .

Procente: C 58.5, H 2.4.

Gef. » » 58.85, 57.8, » 2.95, 3.3.

Wir fanden, dass der Superoxydsauerstoff der Verbindung glatt durch saure Stannochloridlösung abgespalten wird und dass sich diese Reaction zu einer eleganten quantitativen Bestimmung des ersteren benutzen lässt.

Eine bekannte Menge des Superoxydes wurde mit einem bekannten Volum titrirter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxidatmosphäre erwärmt, bis nach ca. 5 Minuten Alles in Lösung gegangen war und nach dem Abkühlen mit  $\frac{1}{10}$ -Jod zurücktitrirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4O_4$ .

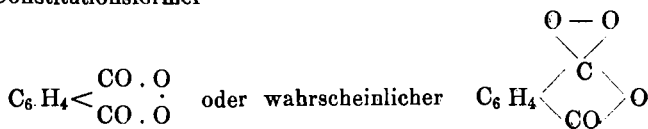
Procente: O 9.8,

Gef. » » 9.7, 9.5.

Farbloses, bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Pulver. Unlöslich in Solventien. Schmilzt im Capillarrohr, wenn man mit dem Bad nicht höher als  $133.5^\circ$  geht, unter Gasentwicklung bei dieser Temperatur; rascher erhitzt findet gegen  $136^\circ$  eine ungefährliche Explosion statt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech und durch Stoss explodirt die Substanz mit scharfem Knall, unter Umständen auch beim Ueberführen von einem Gefäss ins andere; ebenso beim Benetzen mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure.

Sie besitzt alle Eigenschaften der bekannten Acylsuperoxyde. Aus Jodkaliumlösung wird Jod frei gemacht. Indigo- und Permanganatlösung werden entfärbt. Manganosalz wird oxydirt. Durch Alkalien und deren Carbonate wird sie relativ rasch zu Phtalsäure und Wasserstoffsuperoxyd verseift.

Wir behalten uns Mittheilung darüber vor, ob der Verbindung die Constitutionsformel



oder eine andere zukommt.