

Menge des Farbstoffs zur Beize gegen früher bedeutend gewachsen. Fette, gebunden und ungebunden, befinden sich noch immer, beim Roth natürlich diesmal in weit geringerer Menge als früher beim Türkischroth, auf der Faser, und rühren vom Seifen her. Der Kalkgehalt tritt ganz ähnlich wie früher auf. Zu weiteren Schlüssen als dem erwarteten, dass in den früheren Fällen (l. c.) ein Theil der Beize noch ungefärbt auf dem Stoff vorhanden war, geben die neuen Analysen keinen Anlass. Wer sich speciell für Färberei interessirt, dürfte indess in den erhaltenen Zahlen manche nähere Beziehungen finden, worauf wir hier weiter einzugehen unterlassen.

Bei den folgenden Analysen ist stets die im abgeschiedenen Alizarin noch rückständige kleine Menge Asche den betreffenden Mineralbestandtheilen zugezählt worden.

2000 qcm Stoff.					
Tiefes Krapproth		Tiefes Violet		Tiefes Bordeaux	
Alizarin (f. Roth) (vgl. l. c. S. 3014)	0.2794 g	Alizarin (f. Viol.) (vgl. l. c. S. 3018)	1 0718 g	Alizarin (vgl. l. c. S. 3018)	0.6210 g
Al ₂ O ₃	0.0557 g	Fe ₂ O ₃	0.2377 g	Cr ₂ O ₃	0.3449 g
Sn O ₂	0.0108 g	Ca O	0.1298 g	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0.0638 g
Ca O	0.0626 g			Ca O	0.0939 g
Fettsäure gebnd.	0.0795 g	Fettsäure gebnd.	0.0574 g	Fettsäure gebnd.	0.0614 g
» ungebund.	0.0819 g	» ungebund.	0.0514 g	» ungebund.	0.1156 g

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

452. Richard Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Coniin¹⁾ wandte ich das Aceton als zweckmässigstes Lösungsmittel des Coniins in der Wasserstoffsperoxydlösung an und betonte ausdrücklich, dass hierbei das Aceton vom Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen würde.

Das war auch bei der dort angewandten verdünnten (einprocentigen) Wasserstoffsperoxydlösung im vollsten Masse der Fall. Anders aber bei concentrirten Lösungen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1459.

So schieden sich aus einer Lösung gleicher Mengen Aceton mit 10procentigem Wasserstoffsuperoxyd nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen von Krystallen ab. Diese wurden abfiltrirt, nach einigen Tagen war indess wiederum in der Lösung eine weitere Krystallabscheidung entstanden. Dieser Versuch liess sich noch mehrere Male mit demselben Erfolge wiederholen. Doch war die hierbei gesammelte Krystallmenge nur so spärlich, dass es fast den Anschein hatte, als ob diese Krystalle dem aus dem Aceton kaum zu entfernenden Acetaldehyd ihre Entstehung verdankten. Aber ein damit direct angestellter Versuch verlief negativ.

Das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen der neuen Verbindung erleichterte allerdings andererseits ihre Reindarstellung erheblich und so war nach wochenlangen Bemühungen wenigstens eine für die Analysen genügende Menge dieser Krystalle gesammelt. Zur Analyse wurden dieselben aus Aether umkrystallisirt. Schmp. 97°C .

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Procente: C 48.7, H 8.1.

Gef. » » 48.6, 48.2, » 7.9, 8.3.

Es lag demnach eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Acetonsuperoxyds $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ < \\ \text{O} \end{matrix}$ vor.

Die Krystalle, von neutraler Reaction, sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Benzol, Aceton, Aether etc. Auf dem Platinspatel erhitzt, verpuffen sie.

Sie besitzen einen würzigen Geruch.

Beim Erwärmen, sogar schon beim Stehen an der Luft, verflüchtigen sie sich etwas: 0.1820 g Substanz verloren auf einem Uhrglase ausgebreitet nach 48 Stunden 0.0059 g.

Im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure findet sogar eine förmliche Absorption statt, ähnlich wie es Aceton auch zeigt: 0.2052 g verloren nach 48 Stunden 0.1016 g.

Die physikalischen Eigenschaften des Superoxyds, der feste Aggregatzustand, die Unlöslichkeit in Wasser etc. sprachen dafür, dass das Molekulargewicht desselben ein grösseres wäre, als dem einfachen Atomverhältnisse entsprach. Es wurde deshalb das Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols bestimmt.

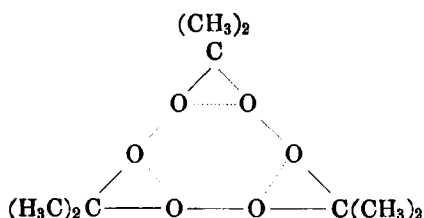
0.1949 g Substanz in 17.186 g Benzol gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.27°C .

Berechnet für $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]_3 = 222$.

Gefunden » » = 206.

Es lag also ein trimolekulares Acetonsuperoxyd vor, das aus dem monomolekularen entstehen kann, indem sich die Bindungen zwischen je zwei Sauerstoffatomen lösen und zur Verknüpfung mit den Sauer-

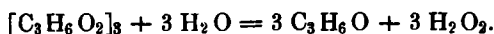
stoffatomen eines benachbarten Moleküls dienen. Man gelangt so zur folgenden Constitutionsformel:



Diese eigenthümliche ringförmig constituirte Verbindung soll Tri-Cycloacetonsuperoxyd genannt werden.

Nachdem so durch die Analyse der Verbindung erkannt war, dass sich dieselbe aus molekularen Mengen Aceton und Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatte, wurde späterhin dieses Mengenverhältniss auch bei der Darstellung angewandt und gelangte man schliesslich zu beinahe quantitativen Ausbeuten. Es wurden z. B. 11.6 g Aceton mit 13.6 g 50procentigen Wasserstoffsuperoxyds unter Kühlung vermischt. Nach vierwöchentlichem Stehen waren 11.9 g analysenreine Krystalle ausgeschieden. Besonders auffallend bei der Bildung dieses Cycloacetonsuperoxyds war, dass dasselbe aus reinem Aceton und reinem destillirten Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ sich nicht bildete, sondern erst auf Zusatz eines Tropfens Phosphorsäure; wonach zugleich die Bildung dieses Superoxyds als ein Condensationsvorgang erscheint, was auch mit der Constitutionsformel im Einklang steht.

Vor allem aber bestätigte sich dieselbe aus dem chemischen Verhalten der Verbindung. Wie bei der ringförmigen Structur und den indifferenten Atomgruppen, aus denen sich die Verbindung zusammensetzte, zu erwarten war, zeigte sich dieselbe wenig reactionsfähig. Von den vielen diesbezüglichen Versuchen, möchte ich nur die vollständige Reactionslosigkeit gegen Essigsäureanhydrid hervorheben, da hierdurch das Vorhandensein eines Sauerstoffatoms als Hydroxylsauerstoff ausgeschlossen ist. Andererseits zeigte das Acetonsuperoxyd seine Superoxydstructur dadurch, dass es beim etwa einstündigen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade vollkommen wieder in Aceton und Wasserstoffsuperoxyd zerfiel. Das in Wasser ganz unlösliche Tri-cycloacetonsuperoxyd war dann verschwunden und liess sich in der entstandenen Lösung sowohl das Wasserstoffsuperoxyd durch die verschiedenen Reagentien leicht nachweisen, als auch andererseits das Aceton durch den Jodoformniederschlag beim Erwärmen mit Jod in alkalischer Lösung:



¹⁾ Diese Berichte 27, 3307.

Seine Superoxydnatur äusserte sich aber auch noch in einer anderen bemerkenswerthen Eigenschaft, in seiner ungeheuren Explosibilität, welche beim Arbeiten mit dem Acetonsuperoxyd grosse Vorsicht anempfehlen lässt. Ohne äussere Veranlassung habe ich allerdings nie eine Explosion beobachtet, aber beim Schlag und Stoss, oder beim Erhitzen explodirte das Superoxyd mit der grössten Brisance. So explodirte einmal bei einer Elementaranalyse, die schon einige Zeit im Gange war, das Rohr so heftig, dass der Theil der Röhre, wo die Verbrennung gerade vor sich ging, in feinstes Glaspulver zertrümmert wurde, während das Ende und der vordere Theil des Verbrennungsrohres nur um etwa einen cm verschoben wurden. Als bei einer anderen Gelegenheit das Acetonsuperoxyd im Schiessrohr eingeschmolzen werden sollte, war wahrscheinlich ein winziger Krystall der Verbindung an der Rohrwandung hängen geblieben, der beim Erhitzen vor der Gebläseflamme zu einer solchen Explosion Veranlassung gab, dass die Röhre aus der Hand geschleudert wurde¹⁾.

Die Reaction, die das Aceton mit concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd einging, veranlasste die Untersuchung des Mesityloxyds in gleichem Sinne. Hierbei verläuft die Einwirkung aber in anderer Richtung.

Versetzte man z. B. 10 g Mesityloxyd mit 100 g 10procentigem Wasserstoffsuperoxyd — dieses Mengenverhältniss erwies sich als das günstigste, — so nahm das zuerst auf der Oberfläche schwimmende Mesityloxyd allmählich eine consistente Beschaffenheit an und sank unter. Die Reaction fand bei gewöhnlicher Temperatur statt und wurde durch öfteres Umschütteln angeregt. Nach mehreren Monaten war die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds beendet; es wurde abfiltrirt, das Reactionsproduct zuerst auf Thonplatten gereinigt, dann aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. So erhielt man blendend weisse körnige Krystalle; in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslich, leicht löslich dagegen in Aceton, Benzol, Aether etc. Die Reaction der neuen Verbindung war neutral. Schmp. 123° C. ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_3$.

Procente: C 54.9, H 8.4.

Gef. » » 54.5, 54.5, » 8.3, 8.6.

Die Bestimmung des Molekulargewichts lieferte Folgendes:

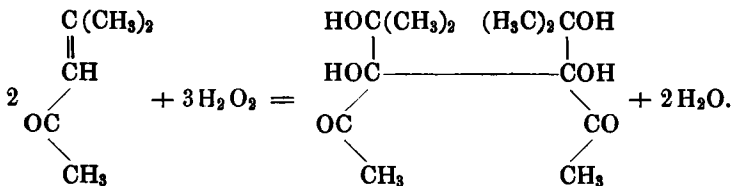
0.1997 g in 14.1102 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.275°.

Berechnet für $[C_6H_{11}O_3]_2$ 262.

Gefunden » » 239.

¹⁾ Die Explosibilität, die das Wasserstoffsuperoxyd aus »unbekannten Ursachen« manchmal zeigt, beruht offenbar auf der Zersetzung solcher labiler Superoxyde, insbesondere des Aethers, der öfter zur Reinigung des Wasserstoffsuperoxyds verwandt wird.

Beim Mesityloxyd findet also nicht wie beim Aceton durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd eine Addition von einem Sauerstoffatom statt, sondern eine Addition von einem Wasserstoffsperoxydmolekül (unter gleichzeitigem Austritt eines Wasserstoffatoms) nach folgender Formelgleichung:



Die Lösung der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd ist nicht ohne Analogon. So bilden sich die Glycole aus den Olefinen bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd¹⁾.

Dieses Hyperoxyd zeigt seinen chemischen Charakter bei der Einwirkung auf Hydroxylamin, welches dabei zur Salpetersäure oxydirt wird; mit Phenylhydrazin entwickelt sich, nachdem die Reaction einmal durch Erwärmen eingeleitet ist, ein regelmässiger Strom von Stickstoff, während das Phenylhydrazin in Benzol übergeht, — Reactionen, welche dem Wasserstoffsperoxyd selber zukommen²⁾. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerfiel das Hyperoxyd wieder in Wasserstoffsperoxyd und Mesityloxyd.

Die ausgesprochene Explosionskraft, die das Tricycloacetonsperoxyd besitzt, hat dieses Hyperoxyd nicht. Beim Schlagen mit einem Hammer tritt eine nur etwa peitschenknallartige Detonation ein; bei der Analyse ist allerdings besondere Sorgfalt auf einen langsamen Gang der Verbrennung zu legen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Carius, Ann. d. Chem. 126, 209.

²⁾ Wurster, diese Berichte 20, 2631.