

Noch bemerken möchte ich, dass die Abscheidung der Edelmetalle Gold und Silber und Quecksilber schon in kürzester Zeit in der Kälte erfolgt, während die Ausscheidung der übrigen Elemente meist nur in der Wärme vor sich geht.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 364. L. Vanino: Ueber Acylsuperoxyde.

[III. Mittheilung über organische Superoxyde.]

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Anschliessend an die früheren Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit meinem hochverehrten Lehrer v. Pechmann<sup>1)</sup> und Dr. Eduard Thiele<sup>2)</sup> ausführte, schien es mir von Interesse, das Verhalten der Superoxyde gegen verschiedene Agentien weiter zu verfolgen und das Studium auch auf das Nitroproduct des Benzoylsuperoxydes auszudehnen.

#### Benzoylsuperoxyd.

Die Eigenschaften des Körpers sind bereits in früheren Abhandlungen beschrieben worden. Ich habe denselben hinzuzufügen, dass derselbe wie Chlorkalk riecht und in fast allen üblichen Solventien, so auch in Wasser, löslich ist. Kocht man ihn längere Zeit mit vorerwähntem Lösungsmittel, so tritt theilweise Verharzung ein unter Verflüchtigung der unveränderten Substanz. Interessant ist die Beständigkeit gegen concentrirte Salzsäure. Behandelt man Benzoylsuperoxyd mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, so findet selbst bei einer Temperatur von 120° und erhöhtem Druck keine Reaction statt, erst bei höherer Temperatur zersetzt sich das Peroxyd unter Kohleabscheidung. Wie vorausszusehen, blieb auch die Flusssäure ohne jegliche Einwirkung, während Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Jod reagiren. Stürmisch verläuft letztere Reaction beim Erwärmen. Formaldehyd reducirt ebenfalls in alkalischer Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure; Cyankalium, mit trockenem Benzoylsuperoxyd erhitzt, detonirt. Auffallend beständig erweist sich das Peroxyd gegen Zink und Salzsäure, sowie gegen Natriumamalgam in der Kälte. In beiden Fällen verläuft die Reaction äusserst träge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1510.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1724.

## Verhalten des Benzoylsuperoxydes gegen Sauerstoffsäuren.

Bringt man Benzoylsuperoxyd in concentrirte Schwefelsäure, so tritt unter starkem Erwärmen eine stürmische Reaction ein. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine intensiv grüne Färbung unter Abscheidung von Kohle an, verdünnt man die Säure, so löst sich das Superoxyd als solches in derselben auf. Verdünnte Salpetersäure bleibt selbst bei Wasserbadtemperatur ohne jegliche Einwirkung, bei höherer Temperatur erfolgt unter Verflüssigung der Substanz heftigste Explosion. Leicht wird die Substanz von concentrirter Salpetersäure aufgenommen unter Bildung von Nitrobenzoylperoxyd, eine Reaction, die Brodie schon beobachtete und zur Darstellung des Nitroproductes<sup>1)</sup> benutzte, indem er Benzoylsuperoxyd in kalte, concentrirte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.505 eintrug und nach 24-stündigem Stehen durch Wasser abschied. Rascher gelangt man an's Ziel, wie meine Versuche ergaben, wenn man die Lösung ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Sauerstoff- und Stickstoffdioxid-Entwicklung nimmt die Flüssigkeit bald eine tiefbraune Färbung an, an deren Stelle bald eine lichtgefärbte tritt. Kühlt man nach obenerwähntem Zeitpunkte ab und versetzt mit Wasser, so scheidet sich das Nitroproduct ab.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_8$ .

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.57.

Das wässrige Filtrat, welches von Brodie unbeachtet blieb, mit Aether ausgeschüttelt, ergab die Anwesenheit von verschiedenen Nitrobenzoësäuren neben Benzoësäure. Zur Darstellung des Nitrokörpers kann das auf Thon getrocknete Benzoylsuperoxyd ohne weitere Reinigung Anwendung finden.

Nitrobenzoylperoxyd bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 140—141°. Die Substanz ist gewöhnlich blassgelb und wird auch von Brodie als gelblich bezeichnet, sie kann aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol weiss erhalten werden. Am leichtesten ist das Nitroproduct in Aether, Aceton und Benzol löslich. Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, mit Kalilauge Sauerstoffentwicklung.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte erhält man einen Körper, der aus absolutem Alkohol in flachen Spiessen krystallisirt und sich als nitrobenzoësaures Ammon identificiren liess.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O_4$ .

Procente: N 15.22.

Gef. » » 14.83.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. III. Suppl., 209.

Während sich nun beim Eintragen von Benzoylperoxyd in eine ätherische Phenylhydrazinlösung Monobenzoylphenylhydrazin neben reichlichen Mengen von Benzoëssäure bildete, entstand bei dem nitrirten Benzoylperoxyd unter denselben Bedingungen nitrobenzoësaures Phenylhydrazin.

Das in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Reactionsproduct bildet kleine, kurze Nadelchen mit schwach gelblicher Oberflächenfarbe, die zwischen 142—143° schmelzen und sich in kurzer Zeit an der Luft bräunen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 56.73, H 4.73, N 15.27.

Gef. » » 56.95, » 4.72, » 15.31.

### Ueber die Einwirkung von Phtalylperoxyd auf Säuren.

Von concentrirter Schwefelsäure wird bekanntlich Phtalylperoxyd<sup>1)</sup> unter scharfem Knall zersetzt, concentrirte Salpetersäure dagegen wirkt auffallend langsam darauf ein. Bringt man nämlich frisch bereitetes Phtalylperoxyd (1 Th.) in concentrirte Salpetersäure (30 Th.), so tritt weder eine merkliche Sauerstoffentwicklung, noch Temperaturerhöhung auf. Die Flüssigkeit färbt sich braun und scheidet nach 24-stündigem Stehen Phtalsäure ab. Daraus ergibt sich, dass eine Nitrirung des zweibasischen Peroxydes analog dem Benzoylperoxyd nicht gelingt. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt keine Wechselwirkung ein. Entsprechende Versuche mit Succinyl- und Fumarsäure-Peroxyd zeigten dieselbe Erscheinung. Es dürfte in Anbetracht dieser Uebereinstimmung der Satz aufgestellt werden können, dass die organischen Peroxyde zum Unterschiede von den anorganischen gegen Salzsäure nicht in Reaction treten. Früher wurde nun schon auf die ausserordentlich schwache Einwirkung der einbasischen organischen Peroxyde gegen sauerstoffreiche Verbindungen hingewiesen. Benzoylperoxyd reagirt bekanntlich sehr langsam auf Permanganat, und Brodie<sup>2)</sup> beobachtete schon beim Acetylperoxyd, dass dasselbe die eigenthümlichen, für das Wasserstoffdioxyd charakteristischen Reductionswirkungen nicht hervorbringt.

Durch dieses Verhalten zeigt sich deutlich, dass durch den Eintritt negativer Gruppen an Stelle der metallischen Wasserstoffatome nicht nur die oxydirende, sondern auch die reducirende Wirkung der Peroxyde wesentlich beeinflusst werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1510.    <sup>2)</sup> Brodie, Ann. d. Chem., III. Suppl.