

Anhydrobisdiketohydrinden- β -naphthalid,
 $C_{18}H_{10}O_2$ (N. $C_{10}H_7$) (β).

Viel schwerer löslich, als die vorige Verbindung, sonst sehr ähnlich.

$C_{28}H_{17}NO_2$. Ber. C 84.21, H 4.28, N 3.51.
 Gef. » 84.47, » 4.65, » 3.54.

Anhydrobisdiketohydrinden-*m*-amidobenzoësäure,
 $C_{18}H_{10}O_2$ (N. C_6H_4 . CO_2H) (*m*).

In kaltem wässrigem Alkali spielend mit rother Farbe löslich. durch Säure wieder gefällt.

$C_{25}H_{15}NO_4$. Ber. C 76.34, H 3.82, N 3.56.
 Gef. » 74.88¹⁾, » 4.21, » 3.54.

Anhydrodiketohydrinden-*p*-chloranilin,
 $C_{13}H_{10}O_2$ (N. C_6H_4Cl) (*p*).

Verhalten wie die früheren, relativ schwer löslich.

$C_{24}H_{14}NO_2Cl$. Ber. C 75.10, H 3.65, Cl 9.25, N 3.68.
 Gef. » 74.95, » 3.94, » 9.18, » 3.61.

Meinen Assistenten, HHrn. Dr. G. Cybulski und F. Wiedermann sage ich für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

553. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.

(Eingegangen am 28. December.)

Unsere Versuche mit der Ueberuransäure haben uns zu der Ansicht geführt, dass die Salze der Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen von Metallhyperoxyden mit der Ueberuransäure bilden. Demnach muss ihr saures Ammoniumsalz als eine Verbindung von Ammoniumhyperoxyd mit der Ueberuransäure betrachtet werden. Aber da das Ammoniumhyperoxyd nicht bekannt ist, weshalb auch das Vorhandensein solch' eines Salzes problematisch erscheint, so haben wir eine Untersuchung über die Bildung des Ammoniumhyperoxydes unternommen, deren Ergebnisse wir jetzt vorläufig mittheilen.

Bei der Einwirkung einer ätherischen concentrirten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche auf -20° abgekühlt war, auf eine ätherische Lösung von Ammoniak, welche bis zur gleichen Tempe-

¹⁾ Der Verlust im Kohlenstoff rührt daher, dass die Substanz bei 105° ihr Wasser sehr langsam verliert und in Folge dessen nicht ganz trocken-constant zur Analyse gebracht worden war.

ratur abgekühlt war, beobachtet man die Abscheidung einer schweren, wenig beweglichen Flüssigkeit, die sich in desto grösserer Quantität bildet, je niedriger die Temperatur der zusammenwirkenden Substanzen ist. Dabei merkt man das Verschwinden des charakteristischen, ammoniakalischen Geruches. Wenn man die Reaction in diesem Stadium unterbricht und die abgeschiedene schwere Flüssigkeit einige Male sorgfältig mit abgekühltem Aether auswäscht, so wird ein schwacher ammoniakalischer Geruch merkbar, der von der Dissociation der neugebildeten Substanz abhängt. Bei dem Zugiessen einer concentrirten Lösung von Aetzkali zu dieser neugebildeten Flüssigkeit beobachtet man ein schwaches Brausen mit reicher Entwicklung von gasförmigem Ammoniak, wobei sich Kaliumhyperoxyd bildet.

Die vorliegende Thatsache zeigt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Wasserstoffhyperoxyds eine Reaction stattfindet; das gebildete Ammoniumhyperoxyd entwickelt gleich anderen Ammoniumverbindungen freies Ammoniak bei der Einwirkung fester Alkalien; diese Verbindung dissociirt sehr leicht in ihre Componenten — in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, weshalb das Ammoniumhyperoxyd sich in desto grösserer Quantität bildet, je niedriger die Temperatur der reagirenden Lösungen ist.

Das Ammoniumhyperoxyd besitzt eine starke alkalische Reaction, ist leicht in Alkohol löslich, in Aether dagegen nicht löslich, ruft gleich dem Wasserstoffhyperoxyde eine Reizung der Haut hervor und lässt auf derselben ebenfalls weisse Flecken. Bei der Einwirkung schwacher Schwefelsäure bildet sich Wasserstoffhyperoxyd.

Die wässrige Lösung des Hyperoxydammoniums zersetzt sich unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoff und Bildung einer geringen Menge von Ammoniumnitrit. Die Sauerstoffentwicklung erfolgt dabei anfangs langsam, dann geht sie stürmisch weiter, um am Schlusse der Reaction wieder schwächer zu werden.

Nachdem wir durch die angeführten Thatsachen die Existenz und einige charakteristische Eigenschaften des Ammoniumhyperoxydes festgestellt hatten, sind wir zur Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung desselben übergegangen.

Zu diesem Zwecke wurde das Ammoniumhyperoxyd auf folgende Weise vorbereitet: auf die ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd wurde mit gleichfalls ätherischer Lösung von Ammoniak eingewirkt, bis der Ammoniakgeruch deutlich merkbar wurde, das Gefäss dann luftdicht verschlossen und in feste Kohlensäure gebracht. In der ätherischen Lösung bilden sich bald nadelförmige Blättchen, welche zu einer dichten krystallinischen Masse erstarren. Danach wurde diese Masse etliche Male mit trockenem Aether geschüttelt und, nach

Entfernung der letzten Spuren desselben durch schnelles Durchleiten von Luft, analysirt:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. NH_3 10.75, H_2O_2 32.27.
Gef. » 10.4. » 31.9.

In anderen Fällen haben wir nur die Verhältnisse zwischen Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd bestimmt:

Gef.: 1. H_2O_2 0.4620 g. Gef.: 2. H_2O_2 0.0786 g.
 NH_3 0.1506 ». NH_3 0.0255 ».

Die angeführten Ergebnisse weisen auf folgende Zusammensetzung hin: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$, obgleich die Menge des Krystallwassers nicht immer constant bleibt.

Wie man aus der angeführten Analyse und aus den Thatsachen, auf welche schon hingewiesen wurde, ersehen kann, existirt das Ammoniumhyperoxyd in Verbindung mit Wasserstoffhyperoxyd; nichtsdestoweniger hat die Verbindung beider Hyperoxyde im angegebenen Verhältnisse die Neigung, langsam unter Entwicklung von Ammoniak zu dissociiren.

Gegenwärtig sind wir mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt.

Odessa, Universität.

554. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. December.)

Nachdem ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ die umwandelnde Wirkung des Phosphorpentachlorids (und -bromids) constatirt hatte, alsdann in der zweiten Abhandlung²⁾ die Inversion mit Hilfe des Ammoniaks (und der Amine) bei weiterem Abbau des Zwischenproductes nachgewiesen worden ist, soll durch die gegenwärtige Arbeit eine weitere und, wie mir scheint, die einfachste Methode mitgetheilt werden, durch welche es gelingt, aus ein und demselben activen Halogenderivat, durch den gleichen Substitutionsvorgang (directer Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe) und durch ganz analog gebaute Agentien (Silber-Oxyd und -Carbonat, sowie Kalihydrat), ohne die Bildung von Zwischenproducten sowohl das rechts-, als auch das links-drehende Hydroxyderivat zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 133.

²⁾ Diese Berichte 30, 2795.