

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Aminbase durch Behandeln mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Aether erhalten. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Kaliumsulfat getrocknet und vorsichtig im luftleeren Raum eingeeengt. *o*-Aminophenyläthylcarbonat bildet ein basisches Oel, leicht löslich in verdünnter Säure, unlöslich in Alkali. Aus dem Oel konnten das Chlorid und das Chlorplatinat wiedergewonnen werden. Nach zwölfstündigem Stehen im Exsiccator war es fest geworden, es schmolz nun bei 86°, löste sich in Alkalien, aber nicht in Säuren — die feste Substanz ist *o*-Oxyphenylurethan, entstanden aus *o*-Aminophenyläthylcarbonat durch eine molekulare Umlagerung.

Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan¹⁾, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$, entsteht aus der Aminbase beim Behandeln mit Benzoylchlorid, sowohl in Gegenwart von Wasser und Alkali als auch in absolut ätherischer Lösung. Es schmilzt bei 76° und zeigt alle Eigenschaften der früher beschriebenen, aus Oxyphenylurethan und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung.

Eine eingehende Beschreibung der angeführten, sowie analoger Verbindungen und Reactionen wird in der nächsten Zeit in einer ausführlichen Abhandlung in *The American Chemical Journal* gegeben werden.

Chicago, den 10. December 1899.

24. S. Tanatar: Ueber Superoxyde.

(Eingegangen am 18. December 1899.)

Viele höchste Oxyde der Elemente enthalten mehr Sauerstoff, als ihrer Stellung im periodischen Systeme entspricht. Zur Erklärung dieser häufigen Ausnahmen hat man angenommen, dass nicht in allen Oxyden sämtliche Sauerstoffatome mit beiden Valenzen mit dem Elemente verbunden sind. Alle Superoxyde, in denen Sauerstoffatome wie im Wasserstoffsuperoxyd verkettet vorkommen, erzeugen bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd. Diese werden echte Superoxyde genannt. Andere Superoxyde erzeugen kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern zersetzen es meistens energisch. Diesem Kriterium zur Unterscheidung beider Arten von Superoxyden hat Piccini²⁾ hinzugefügt, dass erstens alle echten Superoxyde in

¹⁾ Vgl. die erste Mittheilung, S. 1062 und S. 202, Anmerkung 4, dieser Mittheilung.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. [1896], 12. 169.

saurer Lösung einige sauerstoffreiche Verbindungen — MnO_2 , PbO_2 , KMnO_4 — reduciren und zweitens, dass kein echtes Superoxyd bei der Oxydation mit Salpetersäure oder unterchloriger Säure entsteht. Später hat Morse¹⁾ gefunden, dass in Gegenwart der Salpetersäure PbO_2 und Chamäleon einander reduciren. Einige Schwierigkeit bietet noch die Classificirung der Ueberschwefelsäure, da sie Chamäleon nicht reducirt, aber unter Umständen Wasserstoffsuperoxyd erzeugen kann.

Ich habe es für nützlich erachtet, die Sätze über die Unterscheidungsmerkmale beider Arten von Superoxyden einer Prüfung zu unterwerfen. Zuerst ist die Frage zu stellen, ob bei der Einwirkung der Säuren auf alle Superoxyde Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann? Es ergibt sich, dass die Wärmetönung bei der Zersetzung mit Säuren der Superoxyde von Mangan, Blei, Kobalt und Thallium bedeutend (um 10—20 Cal.) kleiner ist, als zur Bildung des Wasserstoffsuperoxyds aus Wasser und Sauerstoff nöthig ist²⁾. Diese Superoxyde können also mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, weil es dazu an Energie gebricht. Von den »unechten Superoxyden« könnte nur Nickelsuperoxyd allein bei der Lösung in Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd erzeugen. In Uebereinstimmung hiermit entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Superoxyde von Mangan, Kobalt, Blei und Thallium keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd. Diese Superoxyde lösen sich sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure. Es ist bemerkenswerth, dass Nickelperoxyd sich anders verhält: es löst sich so rasch, wie es andere Peroxyde nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd thun. Man kann aber nicht erwarten, dass im Reactionsproducte beträchtliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein können, denn die geringsten Mengen Nickelperoxyd zersetzen Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch. Doch können geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd der Zersetzung entgehen, wenn man in folgender Weise verfährt: Frisch bereitetes, absolut chlorfreies, feuchtes Nickelperoxyd wird in soviel Wasser fein suspendirt, dass die Flüssigkeit braun gefärbt, halb durchsichtig erscheint und keine Klumpen enthält. Auf 100 ccm dieser bis 60° erwärmten Flüssigkeit setze man 3 ccm concentrirter Schwefelsäure zu. Das Peroxyd löst sich schnell und vollständig auf. Um sicher zu gehen, kann man jetzt einige Stunden warten oder die Lösung auf dem Wasserbade erwärmen, immer bekommt man auf Zusatz von Jodkalium eine mehr oder minder deutliche Ausscheidung von Jod, worüber nach Zusatz von Stärke kein Zweifel bleibt. Diese Reaction kann man nicht dem Vorhandensein minimaler Spuren der Chlorver-

¹⁾ Diese Berichte 30, 50.

²⁾ Vergl. Ostwald, Handb. der allg. Chem. — Thermochemic.

bindungen im Nickelperoxyde zuschreiben, denn grosse Mengen von Peroxyd geben eher schlechtere, als bessere Resultate. Wenn man die Reaction auf Jodkalium nicht dem Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd zuschreiben will, so müsste man annehmen, dass unter den beschriebenen Umständen etwas Ueberschwefelsäure entsteht, was nicht wahrscheinlich ist. Auch entfärbt die Lösung des Nickelperoxyds in Schwefelsäure kleine Mengen Chamäleon: 100 ccm der Lösung bis 15 Tropfen einer 0.01-normalen Chamäleonlösung. Die Reaction auf Wasserstoffsperoxyd mit Chromsäure gelingt selten und ist sehr schwach.

Ist die Entstehung des Wasserstoffsperoxyds aus allen unechten Superoxyden (mit Ausnahme des Nickelperoxyds) aus thermochemischen Gründen unmöglich, so ist die Bildung anderer Superoxyde vom Typus des Wasserstoffsperoxyds durch Wechselwirkung mit unechten Superoxyden in alkalischer Lösung nicht ausgeschlossen. Folgender Versuch ist in dieser Hinsicht bemerkenswerth: Fügt man Barythydrat zur Chamäleonlösung, kocht auf und setzt kleine Mengen der erwähnten Peroxyde hinzu, so entfärbt sich das Chamäleon unter Sauerstoffentwicklung. Am besten wirken die Peroxyde des Nickels und Kobalts. Geringe Mengen dieser Peroxyde genügen¹⁾, um viel Chamäleon zu entfärben. Es bildet sich ein blauer Niederschlag, der wahrscheinlich Baryummanganat enthält. Baryumsperoxyd entfärbt Chamäleon ebenso unter Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlages²⁾. Diese Reaction gelingt gut auch mit Calciumhydrat³⁾, aber nicht mit Alkalien, wenn diese nicht sehr concentrirt sind. Zur Erklärung dieser Reaction kann man annehmen, dass dabei Baryumperoxyd resp. Calciumperoxyd intermediär sich bildet. Jedenfalls zeigt sie, dass auch unechte Superoxyde unter Umständen Chamäleon reduciren können.

Es ist richtig, dass echte Superoxyde bei der Oxydation mittels unterchloriger Säure nicht entstehen. Doch will ich eine Beobachtung anführen, zu deren Erklärung die Annahme nöthig ist, dass unterchlorige Säure Barythydrat zu Peroxyd oxydirt. Versetzt man nämlich eine alkalische Lösung des unterchlorigen Natriums mit Chamäleon und Barythydrat, so erfolgt die Entfärbung des Chamäleons langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen. Ich erkläre mir den Vorgang durch die Annahme, dass die Geschwindigkeit der Reaction zwischen dem Baryumsperoxyd und Chamäleon grösser ist, als die

¹⁾ Wahrscheinlich weil Chamäleon (wie ich beobachtet habe) die Oxyde dieser Metalle in alkalischer Lösung zu Superoxyden oxydirt.

²⁾ Vergl. Gorgen, Dammer, Bd. III, 283.

³⁾ Also mit Oxyden der Metalle, deren Superoxyde sich leicht bilden.

Geschwindigkeit der gegenseitigen Zersetzung des Peroxyds und der unterchlorigen Säure.

Diese Beobachtungen erfordern eine allseitige Prüfung der Frage: ob es nöthig ist, eine tief gehende (constitutionelle) Verschiedenheit der Peroxyde anzunehmen. Vielleicht genügen thermochemische Gründe allein, um die Verschiedenheit ihrer Reactionen verständlich zu machen.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neuruss. Universität.

**25. W. Marckwald und Alex. McKenzie:
Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in
die activen Componenten.**

(Eingegangen am 11. Januar.)

Die soeben¹⁾ unter obigem Titel erschienene Abhandlung von E. Fischer richtet sich gegen unsere vorläufige Mittheilung²⁾: »Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile.« Herr E. Fischer bestreitet die principielle Neuheit unserer Methode und findet, dass unsere Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche er bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Wir haben unsere Methode deshalb als principiell neu bezeichnet, weil unseres Wissens die von uns ausgeführte Spaltung der Mandelsäure den ersten und überhaupt einzigen Fall darstellte, in welchem eine optisch-active Verbindung aus der Racem- bzw. *dl*-Verbindung nach einer wesentlich anderen, als einer der drei Pasteur'schen Methoden isoliert worden war. Hr. E. Fischer führt hiergegen seine früheren, berühmten Versuche über das Verhalten gewisser Glucoside gegen Enzyme an. Dazu bemerken wir: 1. Ein Verfahren zur Spaltung inactiver Verbindungen in die activen Componenten durch Enzymwirkung giebt es bisher nicht. Auf die oben erwähnten Versuche E. Fischer's würde wahrscheinlich ein solches Verfahren sich gründen lassen, aber weder hat Hr. E. Fischer ein solches Verfahren damals durchgeführt, noch auf die Absicht oder Möglichkeit der Durchführung hingewiesen. 2. Eine solche Spaltung, selbst wenn sie verwirklicht worden wäre, würde kaum als wesentlich verschieden von der Pilzspaltung zu bezeichnen sein mit Rücksicht auf die auch von Hrn. E. Fischer hervorgehobene »Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen«. Jedenfalls würden

¹⁾ Diese Berichte 32, 3617.

²⁾ Diese Berichte 32, 2131.