

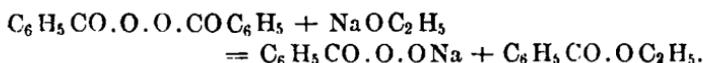
252. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Benzoylwasserstoffsperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

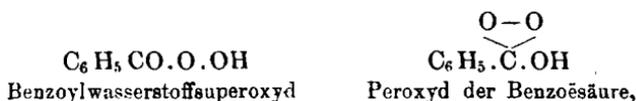
In der dritten Mittheilung über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone¹⁾ haben wir die Auffindung des Benzoylwasserstoffsperoxyds und eine weitere Untersuchung dieses Körpers angekündigt, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

Benzoylsperoxyd wird von Natriumäthylat nach folgender Gleichung zersetzt:



Aus der wässrigen Lösung des so gebildeten Natriumsalzes lässt sich das Benzoylwasserstoffsperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure als ein in Wasser wenig lösliches Oel abscheiden, aus welchem durch Trocknen in einem geeigneten Lösungsmittel die Substanz in krystallinischem Zustand erhalten werden kann.

Der Entstehung aus dem Wasserstoffsperoxyd nach, muss man derselben die Formel eines einfach benzoylirten Wasserstoffsperoxyds beilegen und nicht die eines Peroxyds der Benzoësäure:



und in der That sprechen auch alle von uns beobachteten Thatsachen für die Richtigkeit dieser Auffassung.

So regenerirt der Körper mit Benzoylchlorid das zweifach benzoylirte Wasserstoffsperoxyd oder Benzoylsperoxyd und liefert mit Essigsäureanhydrid das Benzoylacetylsperoxyd. Ferner verhält er sich in Bezug auf die Salzbildung ganz dem Wasserstoffsperoxyd analog, giebt mit Baryt eine sehr schwer lösliche krystallinische Verbindung und ist so schwach sauer, dass er schon durch Kohlensäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt wird. Diese Schwäche der Acidität ist ein schönes Beispiel für den Satz, dass die organischen Säuren ihre sauren Eigenschaften nicht der Anhäufung des Sauerstoffs, sondern der unmittelbaren Verbindung mit dem Carbonyl verdanken. Das indifferente Wasser wird durch den Eintritt des Benzoyls zu einer Säure, während das schon an und für sich schwach saure Wasserstoffsperoxyd kaum merklich an Acidität gewinnt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 858.

Zwei Reactionen, die besondere Beachtung verdienen, sind der Zerfall der sauren Alkalisalze und das ausserordentlich starke Oxydationsvermögen der Substanz.

Säuert man die alkalische Lösung der Substanz vorsichtig an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches die unveränderte Säure enthält, da es mit Benzoylchlorid Benzoylsuperoxyd liefert, durch weiteren Säurezusatz die freie Säure regenerirt und daher nichts anderes sein kann als ein saures Salz.

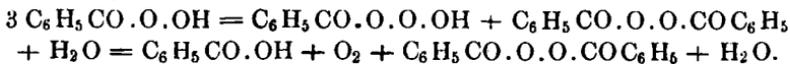
Dieses Salz zeichnet sich durch ausserordentliche Unbeständigkeit aus, indem es namentlich bei Anwendung einer Natriumverbindung schon nach einigen Minuten unter Sauerstoffentwicklung in benzoösaures Natrium und Benzoylsuperoxyd zerfällt.

Es erinnert dies Verhalten an die Beobachtungen, welche Schöne über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung gemacht hat¹⁾. Derselbe fand, dass mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösungen von Natron oder Kali beim Verdunsten im Vacuum und bei sehr niedriger Temperatur saure Salze von der Formel $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{K}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2$ liefern, welche durch grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet sind. Schon beim Eintrocknen zeigt namentlich das Kaliumsalz eine Gelbfärbung, welche nach Schöne auf Bildung von Trioxyd oder Tetroxyd beruht. Setzt man Wasser hinzu, so entfärbt sich die Substanz unter Sauerstoffentwicklung. Schöne²⁾ sagt hierüber: »Nach dieser Erklärung ist also die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Lösungen bedingt: 1. durch das Vermögen der Alkalien, Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{H}_4\text{O}_6$ zu bilden; 2. durch die Tendenz des Alkalimetalls, sich innerhalb dieser Verbindung höher, nämlich zu Tetroxyd, zu oxydiren; 3. durch die Reduction des Tetroxyds zu Dioxyd unter dem Einfluss des Wassers.«

Das Schöne'sche Salz zerfällt, wenn man von dem Alkalimetall absieht, nach der Gleichung:



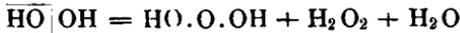
Das saure Salz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds ist zwar wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirt worden, indessen ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es sich auch von 3 Molekülen der Säure ableitet und die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.Na} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.OH}$ besitzt. Nimmt man dies an, so ist der Zerfall der Säure ein durchaus analoger:



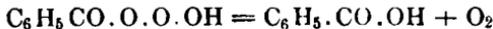
¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 241. Vgl. auch Tafel, diese Berichte 27, 816, 2297.

²⁾ Ebenda 193, 297.

Diese Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd, mit dem einzigen Unterschied, dass die durch innere Oxydation gebildete Salpetersäure beständig ist, während die sauerstoffreicheren Derivate des Wasserstoffsperoxyds zerfallen, und dass die beiden Moleküle Stickoxyd sich trennen, während die Gruppen HO. und C₆H₅.CO.O. zu Wasserstoffsperoxyd resp. Benzoylsperoxyd zusammentreten. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Uebereinstimmung:



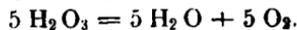
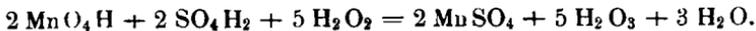
Der Zerfall des Benzoylwasserstofftrioxyds in Benzoësäure und Sauerstoff entspricht übrigens ganz dem Zerfall des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff:



während die analog zusammengesetzten Verbindungen Benzoylsperoxyd und Azobenzol grosse Beständigkeit zeigen:



Was die Sauerstoffentwicklung beim Zusammenbringen von Wasserstoffsperoxyd mit angesäuerter Permanganatlösung betrifft, so hat sie Berthelot¹⁾ in analoger Weise durch vorübergehende Bildung von Wasserstofftrioxyd erklärt:



Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Entfärbung, welche angesäuerte Permanganatlösung durch Benzoylwasserstoffsperoxyd erfährt, ebenfalls auf vorübergehender Bildung von Benzoylwasserstofftrioxyd beruht. Der Zerfall dieses Körpers findet allerdings nicht so glatt statt, wie der des hypothetischen

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 21, 76.

Wasserstofftrioxyds, da die Sauerstoffentwicklung nur eine geringe und die Menge des verbrauchten Permanganats viel grösser ist, als der Zerfall in Sauerstoff und Benzoësäure erfordert; indessen erklärt sich dies wahrscheinlich durch eine Oxydation des Benzoësäuremoleküls. Ebenso findet der Umstand, dass die Einwirkung der Uebermangansäure viel träger ist, als bei dem Wasserstoffsperoxyd, und dass sie, wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt und sehr sauer ist, unter Abscheidung von Braunstein erfolgt, durch folgende Betrachtungen eine genügende Erklärung.

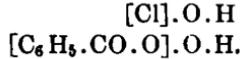
In Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens steht das Benzoylwasserstoffsperoxyd in der Mitte zwischen Wasserstoffsperoxyd und dem Caro'schen Reagens. Aus nicht überschüssiger Jodkaliumlösung fällt es, wie Letzteres, auch bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat sofort schwarzes Jod aus und oxydirt Anilin in wässriger Lösung zu Nitrosobenzol, wenn auch etwas langsamer als das genannte Reagens. Ebenso steht es in Bezug auf die Reductionsfähigkeit gegenüber der Uebermangansäure in der Mitte, die beiden anderen Substanzen tauschen aber in dieser Beziehung ihre Plätze, indem Wasserstoffsperoxyd sehr energisch, das Caro'sche Reagens aber garnicht darauf einwirkt, wie folgende Tabelle zeigt.

	Wirkung auf	
	Jodkalium und Anilin	Uebermangansäure
Wasserstoffsperoxyd	schwach	sehr stark
Benzoylwasserstoffsperoxyd .	mittelstark	mittelstark
Caro'sches Reagens	stark	indifferent

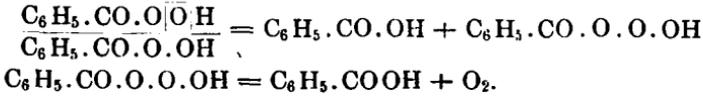
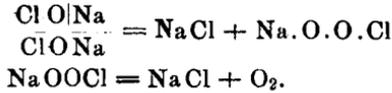
Wenn man daher mit Berthelot annimmt, dass die Entfärbung der Permanganatlösung durch Wasserstoffsperoxyd auf einer Oxydation des Letzteren beruht, so ordnen sich die drei Substanzen in Bezug auf ihr Oxydationsvermögen wie folgt: Caro'sches Reagens, Benzoylwasserstoffsperoxyd, Wasserstoffsperoxyd; in Bezug auf ihr Reductionsvermögen dagegen folgendermaassen: Wasserstoffsperoxyd, Benzoylwasserstoffsperoxyd, Caro'sches Reagens.

Die Erklärung für dies Verhalten ist leicht zu geben. Die ausserordentliche Aehnlichkeit des Benzoylwasserstoffsperoxyds mit der unterchlorigen Säure in Bezug auf den Geruch, das Verhalten als Oxydationsmittel und den Zerfall machen es wahrscheinlich, dass beide Körper in ihren Festigkeitsverhältnissen analog constituirt sind. Da nun die unterchlorige Säure ihre oxydirenden Eigenschaften nur dem Sauerstoffatom des Hydroxyls verdanken kann, so wird dies wohl auch bei dem Benzoylwasserstoffsperoxyd der Fall sein. Dem

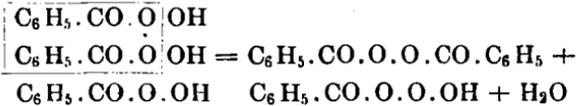
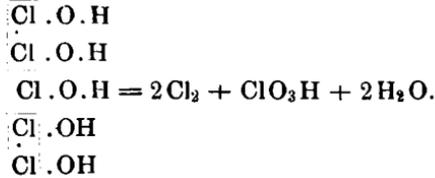
Chloratom der unterchlorigen Säure entspricht daher in dem Benzoylwasserstoffsperoxyd die Gruppe $C_6H_5.CO.O$, das heisst das negative Ion der Benzoësäure:



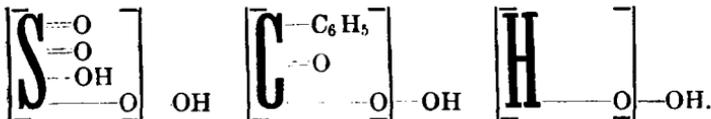
Der Zerfall der unterchlorigen Salze in Sauerstoff und Chlorometall entspricht dann der in der Wärme eintretenden Zersetzung des Benzoylwasserstoffsperoxyds in Benzoësäure und Sauerstoff:



Der Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlor und Chlorsäure entspricht dem Zerfall des Benzoylwasserstoffsperoxyds in Benzoylwasserstoffsperoxyd, Benzoësäure und Sauerstoff:

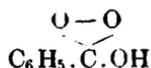


Ist daher das Benzoylwasserstoffsperoxyd als die Hydroxylverbindung des Benzoësäureions zu betrachten, so stellt die Caro'sche Säure die Hydroxylverbindung des Schwefelsäureions vor, und es kann dann nicht Wunder nehmen, wenn das stark negative Schwefelsäureion dem Hydroxyl auch stärkere Oxydationswirkung gegenüber dem Wasserstoff verleiht als das nur schwach negative Benzoësäureion, während es die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff im Vergleich zum Benzoylwasserstoffsperoxyd und noch mehr zum Wasserstoffsperoxyd herabsetzt, wie folgende Tabelle zeigt:

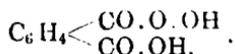


Diese Betrachtungen legen den Gedanken nahe, dass man durch Elektrolyse von organischen Säuren oder Salzen acylierte Derivate des Wasserstoffsperoxyds erhalten kann, und wir beabsichtigen, denselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zum Schluss bemerken wir, dass wir keine Erscheinung beobachtet haben, welche auf die Umlagerung des Benzoylwasserstoffsperoxyds in die isomere Form



hindeutete. Wenn dies der Fall wäre, so müsste das aus dem Benzoylwasserstoffsperoxyd durch die Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid gebildete Benzoylsperoxyd oder Benzoylacetylsperoxyd durch Reduction in Benzoësäureanhydrid bezw. in das Anhydrid der Benzoësäure und Essigsäure verwandelt werden, was nie beobachtet worden ist. Ueberhaupt sind die beiderseitig substituirten Derivate des Wasserstoffsperoxyds viel beständiger als man den Angaben der Autoren nach vermuthen sollte. Brodie¹⁾ sagt schon, dass die Hyperoxyde der zweibasischen Säuren fundamental von denen der einbasischen verschieden und durch scharf gezeichnete Reactionen charakterisirt sind. Die Superoxyde zweibasischer Säuren von Brodie sind nun die ersten Repräsentanten der Gruppe von Körpern, zu denen das Benzoyl- und das Acetyl-Wasserstoffsperoxyd gehören, wie ein Blick auf die Formel des von dem Phtalsäureanhydrid abgeleiteten Superoxyds zeigt:



Dieselben enthalten ein einseitig substituirtes Wasserstoffsperoxyd und sind daher ebenso reactionsfähig, wie das Benzoylwasserstoffsperoxyd, wie wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben.

Die beiderseitig substituirten Wasserstoffsperoxyde sind, wie wir gefunden haben, überhaupt nicht reactionsfähig, werden aber activ, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituirte verwandelt werden. Die Hydrolyse erfolgt bei dem Acetylsperoxyd und bei dem Benzoylacetylsperoxyd leicht, schwieriger bei dem Benzoylsperoxyd.

Das Benzoylsperoxyd und das Benzoylacetylsperoxyd sind Körper ohne merklichen Geruch, welche nicht auf Jodkalium und Indigotinactur wirken. Wenn dieselben nach Chlorkalk riechen und auf die genannten Reagentien einwirken, so ist schon eine theilweise Hydrolyse unter Bildung eines einseitig substituirten Wasserstoffsperoxyds erfolgt. Das Acetylsperoxyd riecht stark stechend.

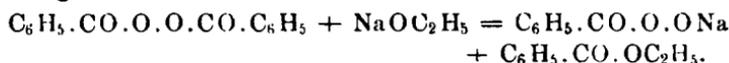
¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. III, 201.

wirkt aber auch nicht auf die erwähnten Reagentien ein, wenn es nicht längere Zeit damit in Berührung bleibt. Wir haben übrigens die Beobachtung gemacht, dass man dieses Superoxyd leicht durch Schütteln von Essigsäureanhydrid mit gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd darstellen kann. Neutralisirt man vorsichtig mit Soda, so scheidet sich das Superoxyd als in der Kälte erstarrende Oeltropfen aus. Löst man das Superoxyd in verdünnter Natronlauge, so giebt die angesäuerte Flüssigkeit mit Jodkalium schwarzes Jod, es hat sich also Acetylwasserstoffsuperoxyd gebildet. Der von mehreren Autoren erwähnte Ozongeruch beruht auf einer Verwechslung mit dem an Chlorkalk erinnernden Geruch der einseitig substituirtten Wasserstoffsuperoxyde. Das Auftreten des Ozongeruches haben wir im Laufe unserer Untersuchungen nur zweimal bemerkt, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caro'schen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser.

Experimentelles.

Das zu den Versuchen dienende Benzoylsuperoxyd wurde nach der Vorschrift von v. Pechmann und Vanino¹⁾ durch Schütteln von Wasserstoffsuperoxyd mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge dargestellt. Wenn man gut kühlt und die Natronlauge allmählich zusetzt, ist die Ausbeute so gut wie quantitativ. Zur Reinigung wurde das Product in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Der Körper ist geruchlos und löst sich kaum spurenweis in Wasser²⁾. Sein Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, weil er sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt in der Regel bei 106 — 108°, erhitzt man schnell, so tritt das Schmelzen erst bei 110° ein (Nef 110°).

Behandelt man eine ätherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol, welche die einem Atom entsprechende Menge Natrium enthält, so wird das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds gefällt, während Benzoësäureäthylester in Lösung bleibt:



Der Benzoësäureester wurde durch den Siedepunkt identificirt. Die Untersuchung des als feines Pulver gefällten Natriumsalzes des Benzoylwasserstoffsuperoxyds bietet dagegen Schwierigkeiten dar, da

¹⁾ Diese Berichte 27, 1510.

²⁾ Hr. Vanino bittet uns, seine Angabe, diese Berichte 30, 2003, welche er selber als irrhümlich erkannt hat, zu corrigiren.

es immer etwas benzoësaures Natrium enthält und ausserdem so zersetzlich ist, dass es nach dem Absaugen, Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum schon erheblich verändert ist. Es wurde daher das ursprüngliche Reactionsproduct mit der zur Lösung des Niederschlages hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung des Salzes durch mehrfaches Ausziehen mit Aether von Benzoësäureester befreit und dann angesäuert. Das sich ölig abscheidende Benzoylwasserstoffsperoxyd wurde darauf in Chloroform aufgenommen und Letzteres nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vacuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestromes verjagt. Das Benzoylwasserstoffsperoxyd hinterbleibt so als eine farblose Krystallmasse, welche aber nach den Analysen wegen Beimengung von Benzoësäure, deren Bildung auch bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte nicht ganz zu umgehen ist, 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. weniger activen Sauerstoff enthält, als der Theorie entspricht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. von der berechneten Menge. Das so gewonnene Rohproduct ist für die meisten Versuche genügend rein, für die Analyse wurde indessen folgendermaassen ein ganz reines Präparat hergestellt.

Hierzu diente die Baryumverbindung, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Beseitigung der Benzoësäure gestattet. Das Natriumsalz aus 5 g Benzoylsperoxyd wurde in 300 ccm Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt. Das sich in Nadeln abscheidende Baryumsalz wurde nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, mit Eiswasser aufgeschlämmt und der Brei in gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Chloroform extrahirt und verfahren, wie oben angegeben ist. Die erhaltene Krystallmasse gab nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen im Vacuum über Chlorcalcium folgende Zahlen.

0.2630 g Subst.: 0.5818 g CO_2 , 0.1043 g H_2O .

0.1561 g Subst. brauchten 22.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat-Lösung bei der jodimetrischen Bestimmung mit angesäuertes Jodkalium-Lösung.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Ber. C 60.87, H 4.35, act. O 11.59.

Gef. » 60.33, » 4.41, » 11.30.

Das so erhaltene Präparat schmilzt bei $41-43^\circ$ anscheinend ohne Zersetzung. Mit Wasser zusammengebracht, zerfliesst es wie Carbonsäure zu einem Oel, welches schwerer als Wasser ist und sich nur mässig darin löst. An der Luft zerfliesst es nicht. In den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mit Ausnahme von Benzin, aus dem es sich auch umkrystallisiren lässt. Kühlt man nämlich eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung in leicht flüchtigem Benzin in einer Kältemischung ab, so scheidet es sich in Blättern aus. Die Substanz ist ausserordentlich flüchtig und sublimirt z. B. im Exsiccator in spitzen Blättern. Sie destillirt im Vacuum zum Theil unzersetzt. 5.4 g Substanz von einem Gehalt an activem

Sauerstoff von 10.62 pCt. wurden bei 13—15 mm Druck destillirt. Bei 97—110° gingen 3.5 g über, welche in der Vorlage sofort erstarrten und bei der Titration den ursprünglichen Gehalt von 10.67 pCt. an activem Sauerstoff zeigten. Die zurückgebliebene Menge bestand zum grössten Theil aus Benzoësäure, woraus sich ein Maassstab für die bei der Destillation stattfindende Zersetzung ergibt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Substanz in festem Zustande haltbar, bei 80—100° zersetzt sie sich in Benzoësäure unter Entwicklung von Gas, in welchem etwas Sauerstoff nachgewiesen wurde.

Der Geruch der Substanz ist durchdringend, etwas stechend und unangenehm, er erinnert im verdünnten Zustande an den der unterchlorigen Säure, aber durchaus nicht an den des Ozons, welches sich durch den charakteristischen Phosphorgeruch unterscheidet. Der Dampf der Substanz bläut schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodkaliumkleisterpapier, und wir sind daher geneigt anzunehmen, dass die Chemiker, welche die acyilirten Wasserstoffsperoxyde mit Ozon verwechselten, sich mehr auf ihr Auge als auf ihre Nase verlassen haben. Die Dämpfe, welche sich beim Kochen mit Wasser entwickeln, bläuen das Reagenspapier stark, woraus hervorgeht, dass die Substanz mit Wasserdämpfen wenigstens zum Theil unzersetzt flüchtig ist.

Beim Ueberhitzen im Reagensrohr verpufft die Substanz, wenigstens in kleineren Mengen, nur schwach, ebenso verpufft sie ohne Knall beim Berühren mit einem glühenden Körper wie das Benzoylsperoxyd. Durch Schlag scheint sie nicht zu explodiren. In wässriger Lösung ist sie unbeständiger als in fester Form. Eine wässrige Lösung, welche für 50 ccm 18.5 ccm Thiosulfat erforderte, brauchte nach 24 Stunden noch 18.0 ccm, entsprechend einer Abnahme an activem Sauerstoff von 2.7 pCt.

Bei Berührung mit Braunstein, Silber oder Platin wurde ein katalytischer Zerfall nicht beobachtet. Ebenso ist die Substanz ohne Wirkung auf Chromsäure und Titanschwefelsäure, entsprechend dem Verhalten des Caro'schen Reagens. Dagegen wird sie abweichend von diesem durch Uebermangansäure angegriffen. Bringt man sie bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat zusammen, so scheidet sich zunächst Braunstein aus, bei weiterem Zusatz tritt eine schwache Gasentwicklung auf. Ist die Lösung sehr verdünnt und sehr sauer, so wird die Lösung erst braun und entfärbt sich dann, ohne dass Gasentwicklung zu bemerken wäre. Da bei einem Versuch, die Substanz auf diese Weise zu titriren, sehr viel mehr Permanganat verbraucht wurde, als der Theorie entspricht, ist es wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgang die Benzoësäure selbst durch Oxydation zerstört wird, da auch reine Benzoësäure von saurer Permanganatlösung verhältnissmässig rasch angegriffen wird.

Die Substanz wird durch reducirende Mittel in Benzoësäure verwandelt und ist selbst ein starkes Oxydationsmittel. Essigsäure und Zinkstaub, ferner schweflige Säure verwandeln sie augenblicklich in Benzoësäure. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet sie augenblicklich krystallisirtes Jod aus, auffallender Weise auch aus einer Jodkaliumlösung, die mit Bicarbonat versetzt ist. Dies Verhalten, welches sie mit dem Caro'schen Reagens theilt, stellt sie in Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens auf eine Stufe mit dem Chlor und dem Ozon. Ebenso oxydirt sie wie das genannte Reagens Chlorwasserstoff zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalz und bräunt die Lösung des Manganacetats.

Das Benzoylwasserstoffsperoxyd röthet Lakmus schwach und bleicht es nach einiger Zeit; Indigotinctur entfärbt es sehr schnell. Mit Anilinwasser giebt es wie das Caro'sche Reagens Nitrosobenzol, jedoch etwas langsamer, auch muss man bestimmte Bedingungen einhalten, wenn man Letzteres krystallisirt erhalten will. Am besten gelang die Reaction nach folgendem Verfahren. In die wässrige Lösung des bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsperoxyds entstehenden Natriumsalzes wurde Kohlensäure bis zur Abscheidung des unten beschriebenen sauren Salzes geleitet, dann Wasser bis zur Lösung des Letzteren und schliesslich Anilinwasser zugesetzt. Wenn alle diese Operationen bei 0° ausgeführt werden, färbt sich die Flüssigkeit gelblich und scheidet bald krystallinisches Nitrosobenzol aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol weisse Blätter vom Schmelzpunkt des Nitrosobenzols 67–68.5° (67.5–68°, Beilstein) bildete. Tropft man Anilin auf festes Benzoylwasserstoffsperoxyd, so findet augenblicklich eine Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Bringt man die Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so tritt die schön grüne Färbung der Nitrosobenzollösung auf, welche aber nach einiger Zeit in Braun umschlägt.

Menthon wird von der Substanz ebenso wie vom Caro'schen Reagens in das zugehörige Lacton verwandelt. Bringt man gleiche Mol.-Gew. beider Körper zusammen, so erstarrt die Masse nach 24-stündigem Stehen und liefert nach dem Ausziehen der Benzoësäure ein Oel, welches nach dem Impfen mit Mentholacton krystallisirt. Auf Aceton scheint dagegen die Substanz nicht oder nur sehr langsam einzuwirken, und ebenso auf Campher.

Sehr wichtig und charakteristisch ist dagegen das Verhalten der Substanz zu Benzaldehyd. Ein Gemenge von gleichen Mol.-Gew. verflüssigt sich, es tritt Erwärmung ein, und schon nach wenigen Minuten erstarrt die Masse zu reiner Benzoësäure.

Salze des Benzoylwasserstoffsperoxyds.

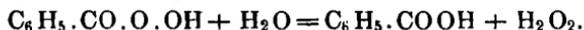
Das normale Natriumsalz wird bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsperoxyds, wie oben beschrieben, erhalten. Es löst sich

leicht in Wasser auf und ist sehr unbeständig. Im Vacuum hält es sich einige Stunden unzersetzt. Lässt man dagegen das mit Aether befeuchtete Salz, wie man es bei der Darstellung erhält, an der Luft liegen, so tritt sehr bald Erwärmung ein und das Salz verwandelt sich in ein Gemenge von benzoësaurem Natrium und etwas Benzoylsuperoxyd. Wegen der Unbeständigkeit wurde nur eine Natriumbestimmung durch Ueberführung in schwefelsaures Natrium gemacht.

0.2701 g Sbst.: 0.1156 g Na_2SO_4 .

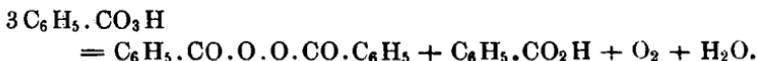
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$. Ber. Na 14.38. Gef. Na 13.86.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein reichlicher, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der vermuthlich dieselbe Zusammensetzung hat. Beim Stehen löst sich der Niederschlag vollständig wieder auf, und man findet in der Flüssigkeit nur Benzoësäure und reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Da kein Benzoylsuperoxyd hierbei gebildet wird, hat eine einfache Hydrolyse stattgefunden:



Die entsprechenden Kaliumverbindungen verhalten sich ebenso.

Das saure Natriumsalz. Leitet man Kohlensäure in die kalt gehaltene, concentrirte Lösung des normalen Salzes ein, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von blättrigen Krystallen, die sehr unbeständig sind und daher nicht analysirt werden konnten. Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure und auch beim Auflösen der Säure in Soda. Lässt man den Brei stehen, so verschwinden die Blättchen unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung eines körnigen Pulvers von Benzoylsuperoxyd¹⁾, während benzoësaures Natrium gelöst bleibt. Der Sauerstoff wurde durch Absorption mit Pyrogallussäure nachgewiesen. Gefunden wurde in einem Versuche nur ungefähr die Hälfte der berechneten Menge, die nach folgender Gleichung entstehen sollte:



Es erklärt sich dies wohl durch den Umstand, dass das saure Salz durch Wasser in die freie Säure und das normale Salz zerlegt zu werden scheint. Wenigstens giebt die wässrige Lösung der blättrigen Krystalle beim Schütteln mit Aether reichliche Mengen der freien Säure an diesen ab, und man erhält sogar gar keine Krystalle

¹⁾ Das Krystallpulver, von dem wir in der Ankündigung, diese Ber. 33, 858, sagten, dass es sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Natriumsalzes abscheidet, war daher nicht die Säure, sondern Benzoylsuperoxyd.

des sauren Salzes, sondern nur die freie Säure, wenn man während des Einleitens von Kohlensäure in die Lösung des normalen Salzes Aether darüber schichtet. Das Benzoylsuperoxyd zeigte nach dem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt. Mit Benzoylchlorid liefert die Lösung der blättrigen Krystalle reichlich Benzoylsuperoxyd.

Das saure Kaliumsalz scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Säure in Kalilauge in langen Nadeln ab, die etwas beständiger als die Natriumverbindung sind, sich aber auch in demselben Sinne zersetzen.

Ammoniak giebt mit der Lösung der Säure eine sich abscheidende, undeutlich krystallisirte Masse, welche sich nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Gelbfärbung löst. Nach einiger Zeit scheiden sich grosse, farblose Blätter aus, welche sich als Benzamid erwiesen. Aus Essigester wurden rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 128° erhalten. In der Lösung befindet sich benzoësaures Ammonium. Da Benzoylsuperoxyd in ätherischer Lösung mit concentrirtem Ammoniak beim Stehen über Nacht ebenfalls Benzamid liefert, ist anzunehmen, dass sich in erster Linie ein dem sauren Natriumsalz entsprechendes Ammoniumsalz bildet, welches darauf in Benzoylsuperoxyd, Benzoësäure und Sauerstoff zerfällt.

Das Baryumsalz scheidet sich in schwer löslichen Krystallen ab, wenn man die genügend verdünnte Lösung des normalen Natriumsalzes mit Chlorbaryum versetzt. Das aus 5 g Benzoylsuperoxyd dargestellte Natriumsalz wurde mit 400 ccm Wasser in Lösung gebracht und eine Lösung von 5 g Chlorbaryum zugegeben. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich dann das Baryumsalz in concentrisch gruppirten, spitzen Blättchen aus. Die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen und $1\frac{1}{2}$ Stunden im Vacuum getrockneten Niederschlags ergab folgende Resultate:

0.3188 g Sbst.: 0.4495 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.2772 g Sbst.: 0.1476 g SO_4Ba .

Da das Verhältniss von Ba : C gut stimmt, scheint die Substanz ein Molekül Krystallwasser zu enthalten.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 39.16, H 2.80, Ba 31.93.
Gef. » 38.45, » 3.19, » 31.31.

Die Beständigkeit ist etwas grösser als die des Natriumsalzes, indessen war doch eine Probe nach einwöchentlichem Stehen im Exsiccator vollständig in Baryumbenzoat zersetzt. Die Bestimmung des activen Sauerstoffgehalts wurde daher mit einer frischen, noch nassen Probe gemacht und gleichzeitig der Baryumgehalt ermittelt. Das mit Wasser ausgewaschene, eben bereitete Salz aus 5 g Benzoylsuperoxyd wurde in Essigsäure gelöst, auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt

und abgemessene Quantitäten davon zu den beiden Analysen verwendet.

150 ccm Sbst.: 0.3339 g BaSO₄.

50 ccm brauchten bei der jodometrischen Titration 18.79 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Thiosulfatlösung. Daraus berechnet sich das Verhältniss von Baryum zu activem Sauerstoff = 1:1.967. Die Theorie erfordert 1:2.

Die Versuche, die wir mit anderen Metallsalzen anstellten, führten zu keinem bemerkenswerthen Resultat. Die Lösung des normalen Natriumsalzes giebt mit Calcium- und Strontium-Salzen weisse, amorphe Fällungen, die sich bald unter Gasentwicklung zersetzen. Mit Magnesiumsalzen: amorpher, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Mit Kupfersulfat eine weisse Fällung, die sich bald unter Gasentwicklung zersetzt. Mit Silbernitrat eine graue Fällung von Silberoxyd. Mit Bleiacetat giebt die Säure eine weisse, käsige Fällung. Die mit Soda versetzte Lösung der Säure giebt mit einem Kobaltsalz eine schwarze Fällung von Kobaltoxyd und entwickelt Sauerstoff, verhält sich also wie Chlorkalk.

Verhalten des Benzoylwasserstoffsperoxyds gegen Benzoylchlorid und gegen Essigsäureanhydrid.

Schüttelt man die Säure mit einer Emulsion von Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat, so entsteht momentan Benzoylsperoxyd. Essigsäureanhydrid verwandelt die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Temperaturerhöhung, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, in Benzoylacetylsperoxyd. Die Reaction verläuft sehr rasch. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge erstarrt das Benzoylacetylsperoxyd im Kältegemisch und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzin den Schmp. 38–39° (Nef 37–38°). Die Substanz wird so in Blättern erhalten und ist identisch mit dem Product, welches sich, wie Nef gefunden hat, bei der freiwilligen Oxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet.

Die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

Engler¹⁾ und Bach²⁾ haben für die Oxydation organischer Substanzen an der Luft die Theorie aufgestellt, dass ein Molekül der Substanz sich mit einem Molekül Sauerstoff verbindet und dann die Hälfte des Sauerstoffs an ein anderes Molekül wieder abgiebt. Obgleich sie wegen unvollkommener Kenntniss der in Betracht kommenden Thatsachen den speciellen Fall der Oxydation des Benz-

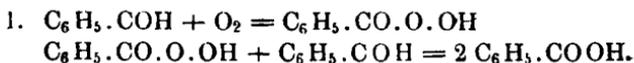
¹⁾ Diese Berichte 33, 1097.

²⁾ Monit. scient. 1897, 479.

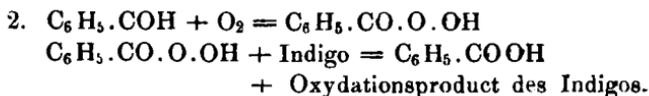
aldehyds nicht richtig deuten konnten, gestatten doch ihre Principien, die Erklärung dieses Vorganges auf Grund der oben mitgetheilten Thatsachen in der einfachsten Weise zu geben.

Für die Bildung von Benzoësäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft stellen wir folgende Theorie auf: Ein Molekül Benzaldehyd verbindet sich mit einem Molekül Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsperoxyd. Dieses Letztere oxydirt ein zweites Molekül Benzaldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird. Das Resultat ist also, dass zwei Moleküle Benzaldehyd und ein Molekül Sauerstoff zwei Moleküle Benzoësäure liefern, oder mit anderen Worten, dass ein Molekül Benzaldehyd ein Atom Sauerstoff verbraucht.

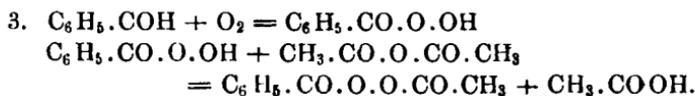
Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem Benzoylwasserstoffsperoxyd leichter oxydirt wird als Benzaldehyd, wie z. B. Indigotinctur, so giebt jedes entstandene Molekül Benzoylwasserstoffsperoxyd die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird. Die Sauerstoffaufnahme ist in diesem Falle also doppelt so gross wie in dem ersteren, der aufgenommene Sauerstoff vertheilt sich aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf die Indigotinctur. Setzt man drittens dem Benzaldehyd einen Körper hinzu, der, wie Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsperoxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoylacetylsperoxyd, so nimmt jedes Molekül Benzaldehyd ein Molekül Sauerstoff auf, also auch doppelt so viel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



In dem Folgenden sind die Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie zusammengestellt.

I. Beweis durch quantitative Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs.

ad 1) Jorissen¹⁾ fand, dass die Quantität Sauerstoff, welche eine bestimmte Menge Benzaldehyd absorbiert, einem Atom pro Molekül entspricht.

ad 2) Derselbe²⁾ stellte fest, dass bei der Autoxydation des Benzaldehydes bei Gegenwart von Indigotinctur von dem Benzaldehyd ebensoviel Sauerstoff aufgenommen, wie an den Indigo abgegeben wird.

Nach der oben entwickelten Theorie verwandelt sich der Benzaldehyd in Benzoylwasserstoffsperoxyd und oxydiert dann die Indigolösung. Man muss daher zu demselben Resultat kommen, wenn man fertig gebildetes Benzoylwasserstoffsperoxyd auf Indigotinctur oder auf angesäuerte Jodkaliumlösung wirken lässt. Letztere Bestimmung führt, wie in dem experimentellen Theil angegeben worden ist, zu einem mit Jorissen's Versuch übereinstimmenden Resultat.

ad 3) Engler und Wild³⁾, sowie Jorissen⁴⁾ haben die von Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid aufgenommene Quantität Sauerstoff gemessen und doppelt so gross gefunden, wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.

II. Beweis. Bei der Oxydation des Benzaldehyds bildet sich vorübergehend Benzoylwasserstoffsperoxyd.

Es ist Nef⁵⁾ gelungen, bei der Autoxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid das Benzoylwasserstoffsperoxyd in Form von Benzoylacetylsperoxyd abzufangen, ohne dass Benzoylsperoxyd gebildet wird. Die Angabe von Erlenmeyer jun.⁶⁾, welcher diesen Versuch zuerst angestellt hat, dass hierbei Benzoylsperoxyd entsteht, ist nicht richtig, obgleich sie von Jorissen⁷⁾ bestätigt und gegen Nef⁸⁾ vertheidigt wird. Wir haben uns durch einen eigenen Versuch überzeugt, dass Nef Recht hat, und sind in der Lage, den Grund für die Verschiedenheit der Resultate anzugeben. Verflüssigt man nämlich das Benzoylacetylsperoxyd, z. B. durch Zusatz von einigen Tropfen Aether, so wird dasselbe von Sodalösung in einigen Minuten in Benzoylsperoxyd umgewandelt. Offenbar wird hierbei das Benzoylacetylsperoxyd zunächst verseift und dann das gebildete Benzoylwasserstoffsperoxyd, wie oben angegeben, von dem Alkali in Benzoylsperoxyd verwandelt, wobei der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 44.

²⁾ Ebenda S. 47.

³⁾ Diese Berichte 30, 1679.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 298, 280.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1959.

⁷⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54.

⁸⁾ Centralblatt 1898, II, 1094.

Umstand, dass Ersteres sich im statu nascendi befindet, an einer viel reichlicheren Bildung des Benzoylsuperoxyds schuld sein mag. Nef hat zwar auch schon diese Reaction beobachtet, giebt aber an, dass sie sehr langsam erfolge, wahrscheinlich weil er festes Benzoylacetylsuperoxyd angewendet hat. Der Unterschied in den Resultaten ist daher dadurch herbeigeführt worden, dass Nef das ursprüngliche Product nur kurze Zeit mit Sodalösung behandelt hat, während Erlenmeyer und Jorissen die Einwirkung so lange haben dauern lassen, bis das gut krystallisirende Benzoylsuperoxyd gebildet war.

III. Beweis. Ein Gemisch von je einem Molekulargewicht Benzaldehyd und Benzoylwasserstoffsuperoxyd verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten in reine Benzoëssäure.

Uebergiesst man festes Benzoylwasserstoffsuperoxyd mit der berechneten Menge Benzaldehyd, so löst sich dasselbe auf. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und es erstarrt die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu einer festen Masse von reiner Benzoëssäure. Dieser Vorgang findet also auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds statt, und der verhältnissmässig langsame Verlauf desselben erklärt die bei der Autoxydation des Benzaldehyds auftretenden eigenthümlichen Erscheinungen. Der an der Luft sich oxydirende Benzaldehyd enthält, so lange die Oxydation dauert, stets geringe Mengen von unverändertem Benzoylwasserstoffsuperoxyd, welches sich durch die Einwirkung auf Jodkalium nachweisen lässt. Diese Mengen sind aber stets nur gering, weil das gebildete Oxydationsproduct schnell wieder von dem überschüssigen Benzaldehyd zerstört wird. Der Vorgang entspricht also ganz den Anschauungen von Engler¹⁾, dessen Worte wir hier wiederholen wollen, weil wir den eigenthümlichen Verlauf der Reaction nicht besser schildern könnten:

»Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufes der beiden Reactionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Process (Superoxydbildung) rascher als der secundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung.«

Diese Theorie Engler's erklärt auch die Bildung von Benzoylacetylsuperoxyd bei dem Erlenmeyer'schen Versuch. Das Essigsäureanhydrid wirkt viel schneller auf das Benzoylwasserstoffsuperoxyd ein, als der Benzaldehyd, und das gebildete Superoxyd ist ohne Einwirkung auf Benzaldehyd. Es kann daher, wie Nef (l. c.)

¹⁾ Diese Berichte 33, 1100.

angegeben hat, die Bildung des Benzoylacetylsuperoxyds unter Umständen vollkommen glatt verlaufen.

Was die Erklärung betrifft, die Engler¹⁾ für die Autoxydation des Benzaldehyds giebt, so halten wir dieselbe zwar nicht für zutreffend, wollen aber auf eine Discussion nicht näher eingehen, weil wir überzeugt sind, dass Engler selber nach Kenntnissnahme der von uns aufgefundenen Thatsachen unserer Theorie beipflichten wird. Dasselbe gilt von den von Bach²⁾ und Nef³⁾ aufgestellten Hypothesen.

253. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Seit den ersten Untersuchungen über das ätherische Jasminblüthenöl⁴⁾ habe ich nach dem damals beschriebenen Verfahren mit einer grossen Anzahl verschiedener Jasminpomaden aus den letzten Jahren Bestimmungen des Gehaltes derselben an ätherischem Oel, sowie Feststellungen der Eigenschaften und der Zusammensetzung der betreffenden Oele unternommen. Bei den meisten Jasminpomaden der Jahrgänge 1898 und 1899 ergab sich auch wieder die früher (l. c.) gefundene auffallende Gleichmässigkeit der Eigenschaften des isolirten Oeles, welche Gleichmässigkeit auch bei den Oelen der verschiedenen Jahrgänge festgestellt werden konnte.

Die Jasminblüthen werden aber in Südfrankreich nicht nur der »enfleurage à froid« mit Fett unterworfen, sondern man hat auch versucht, auf anderen, einfacheren Wegen den werthvollen Riechstoff der Jasminblüthen zu isoliren.

Das durch Destillation der Jasminblüthe in geringer Ausbeute erhältliche Jasminblüthenöl hat im Handel wenig Verbreitung gefunden. Mehr Interesse haben die an Stelle der Pomaden in den letzten Jahren in den Handel gelangenden sog. »Essences concrètes« erweckt. Diese Producte werden durch Extraction der Blüthen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther etc., und Entfernung des Lösungsmittels gewonnen. Es hinterbleiben dann feste Massen, welche ausser dem Riechstoffe der Blüthen Pflanzenwaxe, Paraffine etc. enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1103.

²⁾ Moniteur scientifique 1897, 485.

³⁾ Ann. d. Chem. 298, 280.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 565, 765, 2611.