

Durch Oxydation mit Salpetersäure bildete sich eine Säure, welche bei 217° schmolz und als Schleimsäure erkannt wurde.

Es lag hier also eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Galactans vor. Dasselbe entsteht allerdings in nur geringer Menge, indessen sind bereits sehr kleine Quantitäten im Stande, grössere Flüssigkeitsmengen zähschleimig zu machen.

Der Bac. aërogenes ertheilt auch Galactoselösung die gleiche schleimige Beschaffenheit, in Glucose habe ich sie aber nie beobachten können.

Es ist bekannt, dass eine besondere Milchkrankheit in dem Schleimig- oder Zäh-Werden besteht. Man kennt nun durch zahlreiche Arbeiten von Adametz, Kramer u. A. verschiedene Mikroben, welchen man die Ursache zuschreibt; in mehreren Fällen besteht die Wirkung in einer Zersetzung des Caseins, nicht des Milchzuckers. Bei dem häufigen Auftreten des Bac. aërogenes in Milch ist es aber nicht ausgeschlossen, dass unter besonderen Umständen, beispielsweise, wenn durch irgend welche Bedingungen die Milch stärkere alkalische Beschaffenheit angenommen hat, dieser Mikrobe eine fadenziehende Beschaffenheit der Milch herbeiführen kann.

408. Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Ueber die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August.)

Nomenclatur der Superoxyde.

Nachdem man jetzt einen Ueberblick über die wichtigsten Formen der Superoxyde gewonnen hat, ist es an der Zeit, einen Vorschlag für die Nomenclatur dieser Verbindungen zu machen, da die Namengebung bisher nicht nach einem einheitlichen Princip erfolgte.

Wir lehnen uns dabei so viel wie möglich an die gebräuchliche Nomenclatur an, kürzen aber die Bezeichnung »Wasserstoffsuperoxyd« ab, indem wir es »Hydroperoxyd« nennen. Der Name »Perschwefelsäure« und »Persulfat« wird als eingebürgert beibehalten; das Benzoylwasserstoffsuperoxyd erhält den Namen »Benzopersäure«.

Den »Hydroxyden« entsprechen die Hydroperoxyde, den »Oxyden« die »Peroxyde«. Man begegnet bei dieser Nomenclatur der

Schwierigkeit, dass der Klassenname für die Perschwefelsäure und die Caro'sche Säure derselbe, nämlich »Persäure« wird; wir schlagen daher vor, die Bezeichnung »Perschwefelsäure« als eine Abkürzung für »Peroxydschwefelsäure« zu betrachten, und daher zu sagen: die Säure des Kaliumpersulfats gehört in die Klasse der Peroxydsäuren, die des Caro'schen Reagens in die der Persäuren.

Ferner theilen wir mit, dass die Phtalmonopersäure und die Peroxydphthalsäure von uns dargestellt worden sind und demnächst näher beschrieben werden sollen. Einen Namen für das einfache Peroxyd des Acetons haben wir nicht in die Tabelle aufgenommen, weil es uns nicht gelungen ist, einen Körper dieser Klasse darzustellen. Man kann es übrigens im Einklang mit den anderen Namen als »Acetonperoxyd« bezeichnen.

Wir können übrigens diese einleitenden Bemerkungen nicht schliessen, ohne zu erwähnen, dass Hr. Bodländer¹⁾, wie wir erst nachträglich gesehen haben, die Existenz der Benzopersäure und ihre Rolle bei der Autoxydation des Benzaldehydes auf Grund der früheren Versuche in hypothetischer Weise vorausgesagt hat, und freuen uns, dass die Thatsachen ihm Recht gegeben haben.

Formeln	Alter Name	Neuer Name
H_2O_2	Wasserstoffsperoxyd	Hydroperoxyd
$C_6H_5CO.O_2H$	Benzoylwasserstoff-speroxyd	Benzopersäure
$C_6H_5CO.O_2.CO.C_6H_5.$	Benzoylsperoxyd	Benzoperoxyd
$HO.SO_2.O_2H$	Caro'sche Säure	Sulfomonopersäure
$HO.SO_2.O_2.SO_2.OH$	Perschwefelsäure	Perschwefelsäure
$HO.CO.C_6H_4.CO.O_2H$	—	Phtalmonopersäure
$HOOC.C_6H_4.CO.O_2.CO.C_6H_4.CO.OH$	—	Peroxydphthalsäure
$CCl_3.CH(OH).O_2H$	—	Chloralhydroperoxyd
$CCl_3.CH(OH).O_2.(OH)CH.CCl_3.$	—	Dichloralperoxydhydrat
$C_6H_5.CH(OH).O_2.(OH)CH.C_6H_5$	Diphenylformalsperoxydhydrat (Nef)	Dibenzalperoxydhydrat
$C_6H_5.CH < \overset{O_2}{\text{O}} > CH.C_6H_5.$	—	Dibenzaldiperoxyd
$CH_2(OH).O_2.CH_2(OH)$	Formalsperoxydhydrat	Diformalperoxydhydrat
$(CH_3)_2C < \overset{O_2}{\text{O}} > C(CH_3)_2$	Polymeres Acetonsperoxyd	Diacetondiperoxyd
$\{(CH_3)_2C.O_2\}_3$	Tricycloacetonsperoxyd (Wolfenstein)	Triacetontriperoxyd

¹⁾ Ueber langsame Verbrennung. Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 3, 470 (1899).

Die Superoxyde der Aldehyde.

Von Superoxyden der Aldehyde waren bisher nur zwei bekannt, eine Formaldehydverbindung von Legler¹⁾ und ein Benzaldehydderivat von Nef²⁾.

Wir haben gefunden, dass die Aldehyde sich dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Caro'schen Reagens gegenüber ähnlich wie die Ketone verhalten. Wasserstoffsuperoxyd zeigt, wie schon Nef beobachtet hat, keine besondere Neigung, Aldehyde zu oxydiren; Sulfo-monopersäure (Caro'sche Säure) giebt mit Aldehyden und Ketonen je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsproducte.

Superoxyde des Chlorals.

Dichloralperoxydhydrat.

Diese Verbindung bildet sich direct aus Chloral und Wasserstoffsuperoxyd.

Zu einer ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche durch Ausäthern einer concentrirten Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat bereitet war, wurde ein kleiner Ueberschuss von Chloral gebracht. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb eine syrupöse Masse, welche bei Anwendung von 5 g Chloral in 24 Stunden zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte.

Dieselbe Substanz erhält man bequemer durch Anwendung der Caro'schen Säure.

5 g Chloral wurden zu einer kalten Mischung von 10 g Kaliumpersulfat und 50 g Schwefelsäurehydrat hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die nach kurzer Zeit beginnende Krystallabscheidung ist nach 3 Stunden beendet. Man giesst nun auf Eis, nimmt die Substanz mit Aether auf, trocknet und verjagt den Aether im Vacuum. Zur Entfernung von Chloralhydrat wurde die Masse mit Wasser verrieben und auf Thon getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Fällen der Lösung in möglichst wenig Aether mit Benzin und Umkrystallisiren aus warmem Benzol. Dieselbe machte Schwierigkeiten, da erst nach vielen Versuchen eine Substanz von bestimmter Zusammensetzung erhalten wurde.

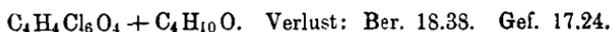
Aus Benzol oder Chloroform krystallisirt die Substanz in sechsseitigen Blättern oder Tafeln vom Schmp. 122°. Beim Schmelzen findet zugleich Zersetzung unter starker Gasentwicklung statt, weshalb der Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens um einige Grade verschieden gefunden wird. Die Substanz liefert eine Krystallätherverbindung. Wenn man sie im trocknen Zustande mit

1) Diese Berichte 14, 602; 18, 3343; Ann. d. Chem. 217, 383.

2) Ann. d. Chem. 298, 292.

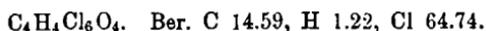
Aether übergiesst, backt sie unter schwacher Erwärmung zu einer Krystallmasse zusammen, die sich in mehr Aether leicht löst. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt die Aetherverbindung in langen Prismen aus, die an der Luft sehr rasch unter Aetherverlust verwittern. Die Analyse ergab einen Aethergehalt von einem Molekül.

2.5682 g Sbst. verloren beim Stehen im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz 0.4427 g an Gewicht



Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab folgende Werthe:

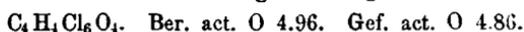
0.3168 g Sbst.: 0.1771 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.2616 g Sbst.: 0.6785 g AgCl.



Gef. » 15.25, » 1.44, » 64.16.

Trotzdem der Kohlenstoffgehalt bei dieser und vielen anderen Analysen immer etwas zu hoch gefunden wurde, geht doch aus der weiter unten angegebenen Molekulargewichtsbestimmung, sowie aus der Bestimmung des activen Sauerstoffs hervor, dass der Substanz keine andere Formel zukommen kann. Aus der Analyse leitet sich nämlich die Formel $C Cl_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} O \text{---} O \\ | \quad | \\ OH \quad HO \end{array} \right\rangle CH \cdot C Cl_3$ ab, welche einem Gehalt von 4.96 pCt. an activem Sauerstoff entspricht. Zur Bestimmung desselben wurde die Substanz durch Uebergiessen mit wenig Natriumbicarbonatlösung in Lösung gebracht und das dabei gebildete Wasserstoffsperoxyd in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat titirt, von dem 1 ccm gerade einem Milligramm Wasserstoffsperoxyd entsprach.

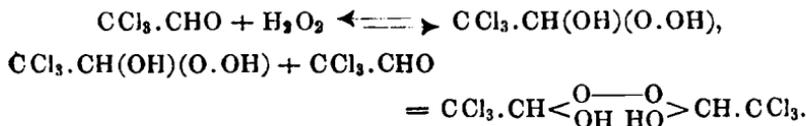
0.1609 g Sbst.: 16.6 ccm Permanganatlösung.



In Alkohol, Aether, Essigester und Eisessig löst die Substanz sich leicht, schwieriger in Benzol und Chloroform. Aus der Chloroformlösung wird sie durch Benzin in sechsseitigen Tafeln gefällt, aus der ätherischen Lösung als Aetherverbindung in Nadeln.

Bringt man wasserfreies Chloral und wasserfreies Wasserstoffsperoxyd in ätherischer Lösung zusammen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers, wie oben angegeben, eine syrupöse Masse, welche zwar nicht untersucht werden konnte, von der man aber wohl mit Sicherheit annehmen darf, dass sie die dem Chloralhydrat entsprechende additionelle Verbindung, das Chloralhydroperoxyd, $CCl_3 \cdot CH(OH)(O \cdot OH)$, darstellt. Bei längerem Verweilen im Vacuum entsteht das Dichloralperoxydhydrat, dessen Bildung sich erklären lässt, wenn man annimmt, dass ein Molekül der additionellen Verbindung in Wasserstoffsperoxyd und Chloral dissociirt, und dass

Letzteres sich dann mit einem Molekül des noch unzersetzten Körpers verbindet:



Dieselbe Reihe von Zersetzungen erleidet der Körper langsam bei der Berührung mit Wasser, augenblicklich bei der Behandlung mit Natrium-Bicarbonat oder -Acetat. In Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich und wird aus einer concentrirten alkoholischen Lösung dadurch in sechsseitigen Tafeln gefällt. Lässt man aber die zerriebene Substanz 2–3 Stunden stehen, so löst sie sich vollkommen auf, und man findet in der Lösung nur Chloralhydrat und Wasserstoffsperoxyd. Aethert man ferner die angesäuerte Lösung in Natriumbicarbonat aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Chloralhydrat und eine Spur der neuen Verbindung, die ihre Entstehung offenbar einer geringen Menge von vom Aether aufgenommenen Wasserstoffsperoxyd verdankt. Diese leichte Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd steht übrigens nicht vereinzelt da, da die Sulfomonopersäure und die Benzopersäure in alkalischer Lösung dasselbe Verhalten zeigen.

Bemerkenswerth ist, dass die additionelle Verbindung keine Neigung zu besitzen scheint, durch Wasserabspaltung ein inneres Chloralperoxyd, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O}_2)$, zu bilden. Ueberhaupt ist uns die Existenz, oder wenigstens die Bildung von derartigen einfachen Peroxyden bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen, äusserst zweifelhaft geworden. Wir müssen nämlich das, was wir¹⁾ über die einfachen Superoxyde der Ketone gesagt haben, als irrthümlich zurücknehmen. Die stechend riechenden, Jodkalium bräunenden und explodirenden Substanzen, die man bei der Behandlung des Diäthyl- und Dipropyl-Ketons mit dem Caro'schen Reagens, sowie bei der Zersetzung des Diacetondiperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhält, sind offenbar nur Persäuren, entstanden durch Sprengung der Ketone, oder auch gebildet durch Oxydation der als Lösungsmittel zugesetzten Essigsäure, welche durch das Caro'sche Reagens mit Leichtigkeit in Acetopersäure verwandelt wird. Zu diesem Irrthum sind wir durch den Umstand verleitet worden, dass wir damals die Eigenschaften der Persäuren noch nicht kannten, und namentlich nicht wussten, dass dieselben von Natriumcarbonat nicht, wohl aber von Natronlauge aufgenommen werden. Als wir nun die vermeintlichen Peroxyde mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 125.

Natronlauge schüttelten, verschwand der Geruch augenblicklich und die Lösung zeigte alle Eigenschaften, welche den Persäuren zukommen.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Dichloralperoxydhydrates gegen Jodkaliumlösung. Uebergießt man die trockne Substanz mit der Letzteren, so entwickelt sich stürmisch Sauerstoff unter Abscheidung von wenig Jod.

Superoxyde des Acetaldehyds.

1 g reines 10-procentiges Wasserstoffsuperoxyd wurde mit 2 g Schwefelsäurehydrat gemischt und bei 0° 0.1 g Acetaldehyd zugesetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich bald eine ölige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe von Aldehyd entwickeln, und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich das Oel in eine Krystallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100° schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodirt. Wir sind geneigt anzunehmen, dass die ölige Substanz der obigen Chloralverbindung entspricht und ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Krystalle ein Diacetaldehyddiperoxyd sind, haben aber die Untersuchung derselben wegen ihrer unangenehmen Eigenschaften nicht weiter fortgesetzt.

Superoxyde des Benzaldehyds.

Dibenzaldiperoxyd.

50 g Wasserstoffsuperoxyd von 2.6 pCt. wurden mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat gemischt und unter Kühlung mit Eiswasser 7.5 g Benzaldehyd mit einem Male zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach einiger Zeit unter Abscheidung eines Krystallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde nach dem Abfiltriren durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen der Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des angewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroform, Essigester, Eisessig u. s. w. ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroin sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° unter Gasentwicklung. Die Analyse führte zu der Formel eines Dibenzaldiperoxyds, ebenso die weiter unten angegebene Molekulargewichtsbestimmung.

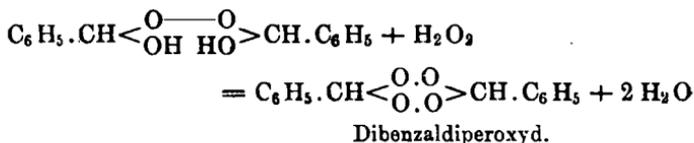
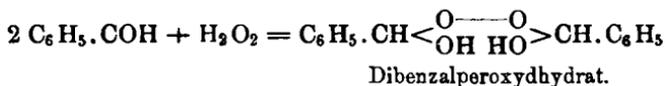
0.2091 g Sbst.: 0.5255 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.92.

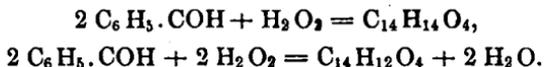
Gef. » 68.54, » 4.95.

Nef¹⁾ hat durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem Wasserstoffsperoxyd eine Substanz dargestellt, welche in der Zusammensetzung und den Eigenschaften vollständig der obigen Chloralverbindung entspricht, welche er Diphenylformalhyperoxydhydrat nennt, einen Namen, den wir zu Dibenzalperoxydhydrat vereinfacht haben.

Die Beziehungen der Nef'schen Substanz zu der unsrigen ergeben sich aus folgenden Formeln:



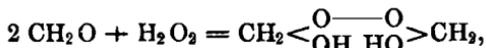
Oder in Bruttoformeln:



Die Nef'sche Substanz ist daher ein Zwischenproduct und wird aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd und bei Gegenwart von Schwefelsäure in die unsrige übergehen. Die Erstere ist wie die Chloralverbindung äusserst labil und zerfällt mit Leichtigkeit in die Componenten; unsere Verbindung ist dagegen, als cyclische, ebenso beständig wie das analoge Diaceton-diperoxyd.

Die Superoxyde des Formaldehyds.

Nef²⁾ hat die Ansicht aufgestellt, dass die von Legler³⁾ durch Verdunsten der Producte, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehen, dargestellte Substanz eine nach der Gleichung:



gebildete additionelle Verbindung von Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd ist, die er Formalhyperoxydhydrat (Diformalperoxydhydrat) genannt hat. Wir haben keinen Grund, an der Richtigkeit dieser Annahme zu zweifeln, welche das Verhalten des Formaldehyds dem des Chlorals und Benzaldehyds an die Seite stellt, und wollen nur noch eine neue Methode zur Darstellung der von Legler durch Einwirkung von Ammoniak auf seine Substanz erhaltenen Verbindung mittheilen, welche Letztere sehr leicht zugänglich macht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 292.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 292, 328.

³⁾ Diese Berichte 14. 602: 18. 3343: Ann. d. Chem. 217. 383

Hexamethylentriperoxyddiamin.

(Hexaoxymethylendiamin von Legler.)

Legler hat diesen Körper durch Behandlung seines Hexaoxymethylenhyperoxyds, welches wir nach Nef's Vorgang als Diformalperoxydhydrat bezeichnen, erhalten. Sehr leicht erhält man ihn direct aus Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd nach folgendem Verfahren.

50 g schwefelsaures Ammoniak werden in ebenso viel gewöhnlichem, käuflichem Wasserstoffsperoxyd (etwa 3-procentig) in der Wärme gelöst, filtrirt und bei 55° mit 5 g 40-procentigem Formaldehyd versetzt. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich eine reichliche Menge eines weissen Pulvers aus, das nach halbstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Analyse wurde reines, nur eine Spur Schwefelsäure enthaltendes Wasserstoffsperoxyd angewendet. Die Zahlen stimmen genügend mit der Zusammensetzung der Substanz von Legler.

0.2072 g Subst.: 0.2564 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1713 g Subst.: 21.1 ccm N (18.5°, 714.5 mm).

C₆H₁₂O₆N₂. Ber. C 34.61, H 5.77, N 13.46.

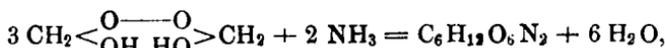
Gef. » 33.75, » 6.46, » 13.38.

Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde ermittelt durch Stehenlassen der Substanz mit angesäuerter Jodkaliumlösung, bis Alles in Lösung gegangen war, und Titriren des abgeschiedenen Jods. Da die Operation etwa 6 Stdn. dauerte, wurde gleichzeitig durch einen blinden Versuch die Menge von freiwillig ausgeschiedenem Jod bestimmt und diese von Ersterer abgezogen.

0.0859 g Subst. brauchten 25.05 ccm von einer 1/10-n.-Thiosulfatlösung, entsprechend 23.33 pCt. an activem Sauerstoff.

Aus der Formel berechnen sich 23.06 pCt.

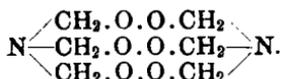
Der Legler'sche Körper entsteht aus dem Diformalperoxydhydrat und Ammoniak nach folgender Gleichung:



indem die 6 Hydroxyle mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austreten, genau ebenso wie dies bei der Bildung des Hexamethylentetramins aus Formaldehydhydrat und Ammoniak stattfindet:



Die Zusammensetzung des Hexamethylentriperoxyddiamins wird daher durch folgendes Formelbild verdeutlicht:



Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich jedoch aus heissem Eisessig, Benzol, Chloroform und Essigester umkrystallisiren und kommt beim Abkühlen in rhombischen Täfelchen heraus. Legler giebt an, dass die Substanz beim Erhitzen lebhaft verpufft; wir fanden, dass sie beim Erhitzen, beim Reiben und beim Schlag so heftig explodirt wie salpetersaures Diazobenzol und daher sehr vorsichtig gehandhabt werden muss.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Substanz in Lösung unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Diese Bestimmungen wurden für Dichloralperoxydhydrat, Dibenzaldiperoxyd und Hexamethylentriperoxyd in Nitrobenzollösung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Die Constante für das angewendete Nitrobenzol wurde durch Versuche mit reinem Naphthalin festgestellt. Die Resultate sind befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die Substanzen sehr schwer löslich sind und die Chloralverbindung ausserdem noch sehr unbeständig ist.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Durch Versuche mit Naphthalin wurde für das verwendete Nitrobenzol die Constante 52.6 ermittelt.

	Nitrobenzol g	Substanz g	p	c	72.6 . $\frac{p}{c}$	m (ber.)
Dichloralperoxyd- hydrat, $C_4H_4Cl_2O_4$	23.95	0.2461 0.4446	1.028 1.856	0.243 ⁰ 0.438 ⁰	307.1 307.6	329
Dibenzaldiperoxyd, $C_{14}H_{12}O_4$	32.02	0.1011 0.2315	0.316 0.723	0.114 ⁰ 0.245 ⁰	201.2 214.2	244
Hexamethylentri- peroxyddiamin, $C_6H_{12}O_6N_2$	33.06	0.0804	0.243	0.097 ⁰	181.9	208