

Dieser Körper ist wie das *N*-Oxychlorphosphin eine ziemlich beständige Verbindung.

Dianthranilsäuremethylester - *N*-Phosphinsäuremethylester,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{PO} \cdot \text{OCH}_3$ . Wird der Körper  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}_5$  mit Methylalkohol gekocht, so geht er in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich aus derselben der Ester in weissen Nadelchen ab. In der Flüssigkeit ist noch salzsaure Anthranilsäuremethylester gelöst, der wie oben isolirt und identificirt wird. Die Nadelchen werden abgesaugt und schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei  $174^\circ$ .

0.1290 g Sbst.: 0.2543 g  $\text{CO}_2$ , 0.0600 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1530 g Sbst.: 0.0462 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1549 g Sbst.: 10.2 ccm N ( $10^\circ$ , 720 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PO}_5$ . Ber. C 53.96, H 5.02, N 7.43, P 8.20.  
Gef. » 53.76, » 5.16, » 7.46, » 8.43.

### 325. Richard Willstätter: Ueber Krystallhydroperoxyd.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Zuerst ist es von F. Wiede<sup>1)</sup> bei zwei Salzen der Ueberchromsäure und dann in verschiedenen Fällen von anderen Autoren<sup>2)</sup> beobachtet worden, dass das Hydroperoxyd Molekularverbindungen mit Salzen liefert. Indessen lassen die Literaturangaben weder erkennen, dass das Auftreten von Krystallhydroperoxyd analog dem Krystallwasser ein recht häufiges ist, noch lenken sie die Aufmerksamkeit auf praktische Anwendungen der Additionsproducte.

Von einer Reihe noch nicht bekannter Salze mit Krystallhydroperoxyd, welche mir begegnet sind, mögen zwei gut charakterisirte beschrieben werden. Sie eignen sich dazu, Persulfate und Percarbonate aus vielen Anwendungen zu verdrängen und auch, da sie sich bequem dosiren lassen, wässrige Lösungen von Wasserstoffsperoxyd in der medicinischen Anwendung zu ersetzen. Auch für die Praxis des organischen Chemikers bieten diese Salze vielleicht Interesse, da sie an Aether und andere Lösungsmittel ihr Hydroperoxyd abgeben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 516 [1898] und 32, 378 [1899].

<sup>2)</sup> S. Tanatar, diese Berichte 22, 1544 [1899] und Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 255 [1901]; P. Melikoff und L. Pissarjewsky, diese Berichte 31, 953 [1898] und Chem. Centralblatt 1902 I, 1264; W. Staedel, Zeitschr. für angew. Chem. 15, 642 [1902].

und somit bequemes Arbeiten mit Hydroperoxyd\* in indifferenten Lösungen ermöglichen.



Stellt man eine Auflösung von schwefelsaurem Ammonium in 30-proc. Hydroperoxyd (von E. Merck) über Schwefelsäure auf, so krystallisiert das Salz mit einem Molekül Hydroperoxyd aus in schönen, durchsichtigen Tafeln und derben Prismen, welche parallele Auslöschung zeigen. Die Krystalle riechen nach Ozon und verwittern langsam an der Luft, rascher im Vacuum, halten sich aber ganz gut im verschlossenen Gefäß; bei gelindem Erwärmen unter vermindertem Druck destilliert hochprocentiges Wasserstoffsperoxyd ab. In Wasser löst sich das Salz natürlich sehr leicht, und zwar mit schwach saurer Reaction; beim Auflösen ist Knistern wahrzunehmen.

I. Titration: 0.2005 g Substanz verbrauchten 18.8 ccm  $\text{KMnO}_4$  (Titer: 0.004032 g = 1 ccm).

II. Gewichtsabnahme bei 105°: 0.6105 g Sbst. verloren 0.1297 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}_2$  20.46. Gef. I. 20.35, II. 21.25.



Aus der Lösung von Glaubersalz in nicht zu verdünntem Hydroperoxyd scheiden sich wasserhelle Krystalle von octaëdrischem Habitus, wahrscheinlich bipyramidale Formen des rhombischen Systems, aus, welche geruchlos und ziemlich luftbeständig sind, aber allmählich trübe werden. Im Vacuum über Schwefelsäure giebt das Salz rasch sein Krystallwasser und langsam das gebundene Hydroperoxyd ab.

Titration I: 0.3235 g Substanz verbrauchten 14.5 ccm  $\text{KMnO}_4$  (Titer wie oben).

Titration II: 0.2962 g Substanz verbrauchten 12.9 ccm  $\text{KMnO}_4$  (Titer wie oben).

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}_2$  9.60. Gef. I. 9.71, II. 9.44.

Trockenverlust: 0.1667 g Sbst.: 0.1342 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  19.77. Gef. 19.50.

Titration nach 20-stündigem Liegen an der Luft: 0.3101 g Substanz verbrauchten 13.3 ccm  $\text{KMnO}_4$ , entsprechend 9.30 pCt.  $\text{H}_2\text{O}_2$

Auch Alaun und Aluminiumsulfat, ferner Borax, sowie essigsäures Natrium (leicht verwitternde, blättrige Krystalle, deren Gehalt an Hydroperoxyd bei verschiedenen Krystallisationen zwischen 19 und 22 pCt. schwankte) vermögen mit Hydroperoxyd zu krystallisiren.