

462. R. F. Weinland und H. Lewkowitz: Ueber Benzolsulfoperoxyd, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Während Ueberkohlen säure und Ueberschwefel säure, bezw. deren Salze, bis jetzt nur durch Elektrolyse erhalten wurden, sind organische Derivate der Ueberkohlen säure bekanntlich in grösserer Anzahl mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd oder dessen Salzen dargestellt worden, soz. B. das Benzoperoxyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, von Brodie¹⁾ durch Uebergiessen von Baryumsuperoxydhydrat mit Benzoylchlorid. v. Pechmann und Vanino²⁾ haben die Darstellungsmethode verbessert und eine Reihe anderer entsprechender Verbindungen dargestellt. Von v. Baeyer und Villiger³⁾ wurden diese Körper und andere, von ihnen erhaltene, organische Derivate des Wasserstoffsuperoxydes genauer untersucht.

Entsprechende Derivate der Ueberschwefel säure sind dagegen bis jetzt nicht bekannt. Wir fanden dass sich das Benzolsulfoperoxyd auf demselben Wege, wie die Peroxyde der Carbonsäuren, darstellen lässt. Man schüttelt 4 g Benzolsulfochlorid mit einer Lösung von 6 g Natriumsuperoxyd in etwa 50 g eiskaltem Wasser unter zeitweiliger Abkühlung, bis das Chlorid gelöst ist, was etwa zehn Minuten dauert. Sobald dies geschehen ist, scheidet sich das Peroxyd als wachsartige Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Man trennt es von der Lösung, wäscht mit Wasser und Alkohol und krystallisirt es aus Aether um. Die Ausbeute beträgt nur etwa 10 pCt. der Theorie. Das Peroxyd bildet farblose, flache, gut begrenzte Prismen. Es ist sehr unbeständig, die Krystalle färben sich bei Temperaturen über 20° auch in trockner Luft im Laufe einer Stunde gelblich und zerfliessen zu einer braunen Masse. Unterhalb 20° bleiben sie etwas länger unverändert. Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform. Beim Erwärmen verpufft er und zwar bei 53—54°; vorher sintert er zusammen. Durch Schlag mit einem Hammer tritt Verpuffung ein, ebenso beim Eintragen des Peroxydes in kochend heisses Wasser. Das Benzolsulfoperoxyd macht auch aus neutraler Jodkalium-Lösung sofort Jod frei. Es giebt mit Titanschwefel säure nicht die bekannte Wasserstoffsuperoxyd-Reaction.

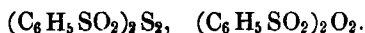
¹⁾ Ann. chym. phys. [3] 69, 503, 1863.

²⁾ Diese Berichte 27, 1510 [1894].

³⁾ Diese Berichte 33, 1575, 3387 [1900].

Wir bestimmten den activen Sauerstoff jodometrisch, den Schwefel nach Carius. Diese letztere Bestimmung machte Schwierigkeiten, da das Peroxyd nach dem Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure einige Male verpuffte.

Der Körper bildet das Sauerstoff-Analogon des von Otto und Träger¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium dargestellten Sulfobenzoldisulfids:



0.0834 g Sbst.: 4.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.0444 g Sbst.: 0.0642 g BaSO₄. — 0.0580 g Sbst.: 3.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.0550 g Sbst.: 3.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat.

(C₆H₅SO₂)₂O₂. Ber. O 5.1, S 20.4.
Gef. » 4.7, 4.8, 5.0, » 19.9.

463. Alexander Ginzberg: Ueber Constitutionsbestimmung bei Aminen und anderen Ammoniak-Derivaten mittels übermangansaurer Salzen.

Aus dem pharm.-chem. Laborat. des med. Frauen-Institutes in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Trotz der umfangreichen Literatur über Ammoniak-Derivate (z. B. über Amine, heterocyclische Stickstoffverbindungen, Alkaloïde) sind wir doch selten in der Lage, eine directe Entscheidung über die Structur der mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffkette fällen zu können.

Die wechselnde Werthigkeit des Stickstoffs und seine grosse Reactionsfähigkeit bringen es mit sich, dass fast alle jene Methoden, deren wir ja zur Constitutionsbestimmung bei gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen so viele besitzen, hier unbrauchbar sind. So geben z. B. die Oxydationsmethoden, welche bei Kohlenwasserstoffverbindungen so oft die Entscheidung über den Bau des Kohlenstoffskeletts liefern, bei Ammoniak-Derivaten (z. B. bei Alkaloïden) nur in vereinzelt Fällen genügende Anhaltspunkte für die Deutung des Baues der zu untersuchenden Substanz (Coniin²⁾, Nicotin³⁾, Chinin und Cinchonin⁴⁾,

¹⁾ Diese Berichte 24, 1138 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 70, 85 [1849]; 158, 117 [1871].

³⁾ Ann. d. Chem. 196, 129 [1879]; diese Berichte 3, 849 [1870].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 201, 291 [1880]; Monatsh. f. Chem. 16, 159 [1895]; diese Berichte 32, 717 [1899].