

Ein Zusatz von infectionshindernden Stoffen wurde nicht gemacht, erstens, weil von den bekannten, für diesen Zweck verwendbaren nur flüchtige die Gärung durch Acetondauerhefe nicht zu sehr hindern — ein Zusatz dieser aber sich durch die Art der Fuselölbestimmung von selbst verbot —, und zweitens, weil die mögliche Wirkung eines Fuselöl bildenden Enzyms nicht gehindert werden sollte. Doch wurde unter sterilen Bedingungen gearbeitet, die Abwesenheit von Fremdorganismen nach der Gärung mikroskopisch controllirt und durch das Ausbleiben des Hefewachsthums beim Abimpfen auf Most festgestellt, dass keine lebenden Hefezellen vorhanden waren.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die gefundenen Werthe für die Fuselölbildung durch Acetondauerhefe innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Da ich bei der Vergärung derselben Concentrationen von Leucin mit lebender Hefe gut messbare Mengen von Fuselöl, die die Fehlergrenze etwa 20-fach übertrafen, gefunden habe, so stehe ich nicht an, aus den Resultaten zu folgern, dass Leucin durch Acetondauerhefe nicht in Amylalkohol übergeführt wird.

Auf die Hinderung der Vergärung von Rohrzucker durch Dauerhefe bei wachsender Leucin-Concentration, wie sie die Tabelle anzeigt, werde ich im Anschluss an andere Resultate zurückkommen.

Göttingen, den 23. October 1906.

594. R. Kempf: Oxydationen mit Silberperoxyd.

III. Die Oxydation von *p*-Benzochinon.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

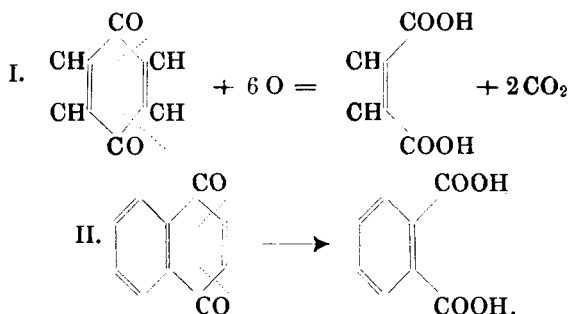
(Eingegangen am 23. October 1906.)

Wie bereits vor einiger Zeit kurz mitgetheilt wurde¹⁾, wird Benzol durch Silberperoxyd überraschend leicht in *p*-Benzochinon übergeführt. Um die Nebenreactionen aufzuklären, die sich bei diesem Process geltend machten, habe ich zunächst das Verhalten des Chinons gegen Oxydationswirkung eingehend untersucht.

Es ergab sich hierbei, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Aufspaltung des Ringes eintritt und das Molekül hauptsächlich in Maleinsäure und Kohlendioxyd zerfällt, während gleichzeitig als Nebenproducte der Reaction in geringeren Mengen Ameisensäure und Kohlenoxyd entstehen. Der Vorgang, der dem oxydativen Abbau von α -Naphtochinon zu Phtalsäure (II) völlig analog ist

¹⁾ Diese Berichte 38, 3963 und 3966 [1905].

und mithin die vielen ähnlichen Eigenschaften der beiden Chinone um eine weitere vermehrt, verläuft im wesentlichen nach der folgenden summarischen Gleichung (I):



Da jedoch mehr Kohlendioxyd und weniger Maleinsäure erhalten wurde, als dieser Gleichung entspricht, muss man annehmen, dass in secundärer Reaction ein Theil der gebildeten Maleinsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd weiter oxydirt wird.

In der That ergaben Versuche, Maleinsäure für sich allein zu oxydiren, insofern eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme, als hierbei reichliche Mengen eines Gases auftraten, das zu 97.4 pCt. aus Kohlendioxyd (und zu 2.6 pCt. aus Kohlenoxyd) bestand. Ein festes krystallisirtes Oxydationsproduct, etwa Mesoweinsäure, zu isoliren, gelang nicht, wohl aber Am-isensäure in geringen Mengen.

Um bei der Oxydation des Chinons einen Verlust an Maleinsäure durch diesen Verbrennungsprocess möglichst hintanzuhalten, habe ich Chinon stets im grossen Ueberschuss angewendet und das Oxydationsgemisch wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons in beständiger Schüttelbewegung gehalten.

Als Oxydationsmittel diente Silberperoxyd *in statu nascendi*: eine mit etwas Silbersulfat versetzte, verdünnt-schwefelsaure Lösung von Natrium- oder Ammonium-Persulfat, wie ich sie schon früher zu Oxydationszwecken benutzte¹⁾.

Zur Darstellung von Maleinsäure kann an Stelle des Chinons als Ausgangsmaterial auch Hydrochinon Anwendung finden, da dieses durch die Persulfat-Silbersulfat-Mischung ganz glatt unter spontaner Erwärmung über Chinhydron in Chinon übergeführt wird. Versuche, Brenzcatechin und Resorcin in analoger Weise in ungesättigte aliphatische Säuren aufzuspalten, verliefen bisher mit negativem Resultat.

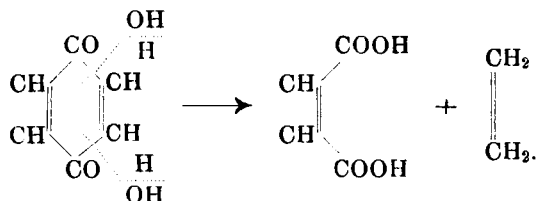
Zu bemerken ist, dass Ueberschwefelsäure (Persulfat in verdünnter Schwefelsäure) allein — ohne Zusatz eines Silbersalzes als

¹⁾ loc. cit.

Katalysator — nicht oder nur äusserst langsam im Stande ist, Chinon zu oxydiren. Geht man vom Hydrochinon aus, so tritt zwar Oxydation ein, aber dieselbe bleibt bereits grösstentheils beim Chinhydran stehen, das als dicker Krystallbrei die Flüssigkeit erfüllt und nur z. Th. und sehr langsam in Chinon übergeht. Dieses Letztere wird dann anscheinend kaum noch weiter verändert. Die ungleich stärkere Oxydationskraft einer mit Silbersulfat versetzten schwefelsauren Persulfatlösung gegenüber einer solchen ohne Zusatz eines Silbersalzes erblickt auch aus folgenden Maleinsäure-Oxydationen: während mit Silbersulfat 60 g Natriumpersulfat in 49 Stdn. völlig in Reaction getreten waren und 4.2 g der überschüssig angewendeten Maleinsäure fortoxydirt hatten, waren ohne Silbersulfat unter sonst gleichen Bedingungen in 490 Stdn. noch nicht einmal 40 g Persulfat völlig aufgebraucht, vielmehr z. Th. zur Bildung von Caro-Säure benutzt worden, und erst 0.9 g Maleinsäure fortoxydirt.

Im Einklang mit der Diketon-Natur des Chinons kann man sich den Process der Chinon-Oxydation in folgende zwei Phasen zerlegt denken:

1. Hydrolytische Spaltung des Moleküls an den Ketogruppen unter Anlagerung zweier Moleküle Wasser und Bildung von Maleinsäure und Aethylen:



2. Oxydation des zweiten Spaltungsstückes zu Kohlendioxyd und Wasser unter gleichzeitigem Auftreten von Kohlenoxyd und Ameisensäure¹⁾.

Für diese Auffassung des Processes würde vor allem die bemerkenswerthe Beobachtung Ciamician's²⁾ sprechen, dass Aceton in wässriger Lösung unter dem blossen Einfluss des Tageslichtes eine hydrolytische Spaltung in Methan und Essigsäure erleidet, ein Process, der an die »Säurespaltung«³⁾ des Acetessigesters erinnert. Aber andererseits lassen besonders die Untersuchungen von Zincke, der aus

¹⁾ Truchot, Ann. d. Chem. 141, 108; O. und F. Zeidler, Ann. d. Chem. 197, 246; Wagner, diese Berichte 21, 1234 [1888].

²⁾ Sitzg. des VI. internat. Congr. für angew. Chem. in Rom 1906. Vergl. auch Chem.-Ztg. 1906, 418.

³⁾ J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 190, 276.

Denn nach Martinon¹⁾ wird unter geeigneten Versuchsbedingungen Phenol zu Hydrochinon oxydirt²⁾ (neben Brenzcatechin als Hauptproduct), nach vorliegender Untersuchung lässt sich Hydrochinon über Chinhydron und Chinon in Maleinsäure umwandeln, und Maleinsäure liefert bekanntlich bei der Oxydation Mesoweinsäure, wie es zuerst Tanatar³⁾, später Kekulé und Anschütz⁴⁾ beschrieben haben.

Weitere Mittheilungen über diese Oxydationskette und über deren Fortsetzung von ihrem Anfangsgliede aus, dem Benzol, bis zu ihrem Endgliede, dem Kohlendioxyd, werden demnächst folgen

Die experimentelle Durchführung der Versuche geschah auf folgende Weise. Zu einer Lösung von Silbersulfat in verdünnter Schwefelsäure wurden das Alkalipersulfat und dann das fein gepulverte Chinon gefügt, letzteres in solcher Menge, dass selbst am Ende der Reaction noch ungelöste Theilchen vorhanden waren, mithin die Lösung während des ganzen Processes an Chinon gesättigt blieb. Dieses Gemisch wurde so lange in dem früher⁵⁾ beschriebenen Apparat auf der Schüttelmaschine in lebhafter Bewegung gehalten, als der durch die Gasentwicklung kenntliche Oxydationsprocess im Gange war. Die Temperatur des Wassers, das zur Regulirung der Reactionstemperatur die gläserne Schlange des Schüttelgefässes durchströmte, wurde bei den einzelnen Versuchen in den Grenzen zwischen 0° und 40° verschieden gewählt und betrug, je nachdem die zwischen Wasserleitung und Schüttelgefäss eingeschaltete Kupferschlange⁶⁾ in Eis, kaltem oder heissem Wasser stand, 0—5° bzw. 13—16° bzw. 20—40°. Wesentliche Unterschiede in Quantität oder Qualität der erhaltenen Producte traten aber trotz der verschiedenen Temperaturen nicht hervor. Dagegen war die Versuchsdauer in weiten Grenzen — zwischen 7 und 138 Stdn. — von der Temperatur abhängig, und zwar verlief ein Versuch, der bei 13—14° mit einer durchschnittlichen Gasentwicklung von 21.7 ccm pro Stunde in 32 Stunden zu Ende war, bei 23—24° unter sonst gleichen Bedingungen⁷⁾ mit einer stündlichen

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 43, 156. Vergl. auch Jahresber. 1885, 1921.

²⁾ Analog ist die ebenfalls schon ausgeführte Oxydation von α -Naphthol zu α -Naphtochinon.

³⁾ Der die Säure fälschlich für »Trioxymaleinsäure« hielt: Diese Berichte 13, 1383 [1880].

⁴⁾ Diese Berichte 14, 713 [1881].

⁵⁾ loc. cit. Vergl. auch Chem. Ztg. 1906, 475.

⁶⁾ Vergl. die weiter unten gegebene Skizze.

⁷⁾ Ausgangsmaterialien bei beiden Versuchen: 25 g Natriumpersulfat, 2.5 g Chinon, 0.3 g Silbersulfat und 40 ccm verdünnte Schwefelsäure.

Gasentwicklung von 42 ccm bereits in einer Zeit von 16 Stunden, in genauer Bestätigung der allgemein beobachteten Erscheinung, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10° etwa auf das Doppelte ansteigt¹⁾. In zweiter Linie nahm die Reaktionsgeschwindigkeit besonders mit der Menge des angewendeten Silbersulfats zu.

Der Ueberschuss des Chinons und die einzelnen Reaktionsproducte: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Maleinsäure und Ameisensäure, wurden folgendermassen quantitativ nebeneinander bestimmt.

1. Die Bestimmung von Kohlen-Dioxyd und -Monoxyd.

Die Anordnung der Apparatur zeigt die beistehende schematische Zeichnung²⁾. Wie aus der Figur ersichtlich, wurde das entweichende Gas in einem geeignet hergerichteten enghalsigen, graduirten »Misch-

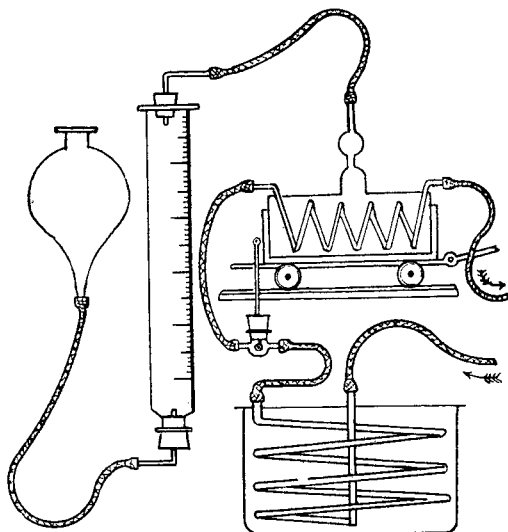


Fig. 1.

cylinder« (von 1 L Inhalt) aufgefangen und gemessen. Als Sperrflüssigkeit bewährte sich am besten eine hochconcentrirte Chlorcalciumlösung ($d = 1.38$), die praktisch kein Kohlendioxyd absorbirte. Das

¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung hierüber: van't Hoff, Chem. Dynamik, S. 225.

²⁾ Etwa $\frac{1}{10}$ nat. Grösse. — Das Kühl- bezw. Heiz-Wasser durchläuft zunächst eine Kupferschlange (rechts unten in der Skizze), dann ein T-Rohr mit Thermometer und schliesslich das Schlangenrohr des Schüttelgefässes. Dieses Letztere befindet sich in einem mit Filz ausgekleideten Kästchen auf dem Wagen der Schüttelmaschine.

aufgefangene Gas erwies sich im wesentlichen zu ca. 98 pCt. als Kohlendioxyd und zu ca. 2 pCt. als Kohlenoxyd.

2. Die Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde das dann braun und trübe gewordene Oxydationsgemisch mit Benzol ausgeschüttelt und die sich hierbei stets bildende dicke, schleimige Masse, gegen die auch durch öfteres Filtriren nichts auszurichten war, centrifugirt, wodurch sich die Schichten fast augenblicklich¹⁾ glatt vom einander schieden.

Aus der wässrigen Flüssigkeit konnte nun ein gelb- bis roth-braun gefärbter, amorpher Körper abfiltrirt werden, dessen Menge und Beschaffenheit aber nicht zur näheren Untersuchung einluden.

Das in Benzol gelöste Chinon wurde wegen seiner Flüchtigkeit nicht als solches quantitativ bestimmt, sondern mittels Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt. Der kleinere Theil des Letzteren wurde durch Abdestilliren des Benzols²⁾ aus diesem gewonnen, die Hauptmenge aus der schwefelsauren Zinklösung durch Ausäthern. Das graugefärbte Roh-Hydrochinon ergab bei der Sublimation im Vacuum mittels des weiter unten beschriebenen Apparates eine Ausbeute von 98 pCt. an rein weissem und schön krystallisirtem Hydrochinon vom Schmelzpunkt 169°.

3. Die Bestimmung der Maleinsäure.

Das vom Chinon befreite Oxydationsgemisch wurde mit Thierkohle entfärbt und dann die Maleinsäure sammt der Ameisensäure ausgeäthert. Letztere ging beim Abdestilliren der ätherischen Lösung mit den Aetherdämpfen über, während die Maleinsäure schön krystallisirt und nur schwach gelblich gefärbt zurückblieb. Durch wiederholtes Uebergiessen des Destillationerückstandes mit frischem Aether und Abdestilliren des Letzteren gelang es leicht, die beiden Säuren ziemlich vollständig von einander zu trennen.

Die Maleinsäure wurde auf die beschriebene Art bereits in sehr reiner Form gewonnen; denn sie lieferte, mit Phosphorpentoxyd gemischt und im luftverdünnten Raum (ca. 14 mm) sublimirt, über 90 pCt. der theoretischen Menge Maleinsäureanhydrid von rein weisser Farbe und dem Schmelzpunkt 53°, während reine Maleinsäure (Kahlbaum) bei der gleichen Behandlung besten Falls 93 pCt. der Theorie an Anhydrid (Schmelzpunkt ebenfalls 53°) ergab.

¹⁾ Die Centrifuge machte hierbei 3000 Umdrehungen pro Minute.

²⁾ Es ergab sich eine Löslichkeit von ungefähr 0.2 g Hydrochinon in 1 Liter Benzol

Die nebenstehende Abbildung zeigt in ca. $\frac{1}{7}$ der natürlichen Grösse den für diese Vacuumsublimationen benutzten Apparat¹⁾, der auch sonst für den Laboratoriumsgebrauch vielfach geeignet sein dürfte.

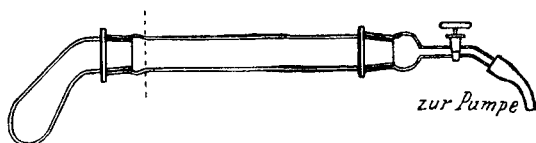


Fig. 2.

Zur Darstellung von Maleïnsäureanhydrid genügt es, den kurzen, birnförmig erweiterten Schenkel mit dem Gemisch von Maleïnsäure und Phosphorpentoxyd zu beschicken, ihn in siedendes Wasser eintauchen zu lassen und den Apparat mit der Wasserstrahlpumpe zu evacuiren. Man erhält dann im Laufe von 1—2 Stunden wundervoll ausgebildete, stark lichtbrechende und glasklare Krystalle des Anhydrids²⁾.

Weit schneller geht die Sublimation (dann z. Th. »Destillation«) bei ca. 120—130° unter Anwendung eines mit seitlicher Oeffnung versehenen Luftbades von statten, in welchem sich der Apparat bis zur punktirten Linie befinden muss.

Da die Rückverwandlung des Anhydrids in die Säure durch einfaches Lösen in Wasser und Eindampfen dieser Lösung zur Trockne quantitativ erfolgt, so ist mit diesem Sublimationsverfahren eine sehr rationelle Reinigungsmethode für Maleïnsäure gegeben, die im vorliegenden Fall durch Umkrystallisiren nur äusserst schwierig und nur unter grossen Verlusten ganz rein zu erhalten war.

Berechnet man die Ausbeute an roher Maleïnsäure auf das angewandte Chinon minus dem zurückgewonnenen, so betrug sie im allgemeinen etwa 60—70 pCt. der theoretischen Menge.

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW. Gebrauchsmusterschutz ist angemeldet.

²⁾ Zum Zwecke einer möglichst guten Ausbeute muss das angesetzte Sublimat in kleinen Zwischenräumen immer wieder entfernt und in einem verschlossenem Gefäss aufbewahrt werden. Fein gepulvertes, aus Kahlbaum'scher Maleïnsäure gewonnenes Maleïnsäureanhydrid ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raum so flüchtig, dass es auf einem Uhrglase im Vacuumexsiccator pro Stunde 2—3 pCt. seines Anfangsgewichtes einbüsst. Es verdient erwähnt zu werden, dass Maleïnsäureanhydrid unter sonst genau gleichen Umständen eine weit grössere (2—10-fache) Flüchtigkeit aufwies, wenn es von Maleïnsäure herrührte, die aus Chinon hergestellt war. Einen sicheren Grund für diese sehr auffallende Erscheinung vermag ich zur Zeit nicht anzugeben.

Die relativ grosse Reinheit der rohen Maleinsäure, speciell das Fehlen von Mesoweinsäure, in die ja die Maleinsäure leicht bei der Oxydation übergeht¹⁾, ist wohl aus der grossen Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, mit der sich Silberperoxyd bei Oxydationen bethätigt. Derselbe Grund liesse sich geltend machen als Erklärung für das Auftreten der Ameisensäure, die ja bereits von Silberoxyd glatt zu Kohlendioxyd verbrannt wird; andererseits entsteht diese Säure in so kleinen Mengen bei vielen anderen Oxydationsprocessen organischer Materie ebenfalls und entgeht wohl nur in Folge ihrer grossen Verdünnung der völligen Zerstörung.

4. Die Bestimmung der Ameisensäure.

Der von der Maleinsäure abdestillirte Aether wurde mit einer wässrigen Aufschlammung von Baryumcarbonat²⁾ so lange geschüttelt, bis er neutral reagirte, und dann die vom überschüssigen Baryumcarbonat heiss abfiltrirte, wässrige Lösung des Baryumformiates auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Einen Beweis für die Reinheit des so erhaltenen, schön krystallisirten ameisen-sauren Baryums³⁾ gab eine gasometrische Methode⁴⁾, die auf der Bildung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure⁵⁾ basirt.

Aus der Menge des aufgefangenen Kohlenoxyds, das bis auf ganz unwesentliche Spuren⁶⁾ völlig von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt wurde, berechnete sich das Baryumformiat als circa 93-procentig. Einen Beweis für die Zuverlässigkeit der gasvolumetrischen Methode erbrachten Analysen reinen Natrium- und Baryumformiates. Die in wenigen Minuten ausführbaren Bestimmungen stimmten auf ungefähr 0.1 pCt. mit der Theorie überein. Das Verfahren erwies sich mithin als ebenso bequem wie genau und dürfte daher häufig zur quantitativen Bestimmung von Ameisensäure oder deren Salzen vor den

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt.

³⁾ Auf Essigsäure wurde besonders geprüft, aber mit negativem Resultat.

⁴⁾ Zuerst vorgeschlagen von M. Wegner, Zeitschr. für analyt. Chem. **42**, 427 [1903].

⁵⁾ Zuerst von Döbereiner beschrieben, vergl. Schweigger-Meinecke's Journ. für Chem. und Pharm. **32**, 345 [1821].

⁶⁾ Wohl etwas Luft. Vergl. R. Meyer und Spengler, diese Berichte **38**, 951 [1905], sowie Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 58 [1906].

titrimetrischen Methoden mit Kaliumpermanganat ¹⁾, Kaliumdichromat ²⁾ oder Quecksilberchlorid ³⁾ den Vorzug verdienen.

Baryumformiat aus Chinon: 0.3990 g Sbst.: 79.3 ccm CO (20°, 760.6 mm). — 0.3476 g Sbst.: 69.2 ccm CO (21°, 760 mm).

Ber. CO 24.63. Gef. CO 22.81, 22.78.

Reines Baryumformiat: 0.3800 g Sbst.: 81 ccm CO (20°, 760 mm).

Ber. CO 24.63. Gef. CO 24.49.

Natriumformiat (Kahlbaum): 0.1966 g Sbst.: 70 ccm CO (19°, 762 mm).

Ber. CO 41.14. Gef. CO 41.21.

Es folgt nun die Beschreibung der einzelnen Versuche der Chinon-oxydation mit Natrium-, Ammonium- und Kalium-Persulfat.

I. Oxydation von Chinon bezw. Hydrochinon mit Natriumpersulfat.

Versuch 1.

Zu einer Lösung von 2 g Silbersulfat in 250 ccm $\frac{1}{2}$ n. Schwefelsäure wurden 10 g fein gepulvertes Chinon und 100 g Natriumpersulfat (von Kahlbaum bezogen, etwa 83 procentig) ⁴⁾ gefügt und dieses Gemisch in dem oben erwähnten Schüttelgefäß während 8 Stunden auf der Schüttelmaschine in lebhafter Bewegung gehalten. Die Temperatur des Heizwassers, das die Glasschlange des Schüttelgefäßes durchströmte, wurde im Anfang auf 25° eingestellt und in dem Maasse, wie die Heftigkeit der Reaction nachliess, allmählich bis auf 35° gesteigert.

Die Gasentwicklung betrug:

in der 1. Stunde	420 ccm
• » 2. »	710 »
» » 3. »	508 »
• » 4. »	450 »
» » 5. »	295 »
• » 6. »	228 »
» » 7. »	98 »
» » 8. »	31 »

Gesamtgas 2740 ccm

(20°, 763 mm). Da die Gasanalysen im Durchschnitt einen Gehalt von etwa 98 pCt. Kohlen-Dioxyd und 2 pCt. -Monoxyd ergaben, besteht die obige

¹⁾ Vergl. J. Klein, Archiv d. Pharm. 225, 522; ferner H. Grossmann und A. Aufrecht, diese Berichte 39, 2455 [1906] und J. Klein, diese Berichte 39, 2640 [1906]. Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 269; 33, 471; 35, 90, 36, 717.

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 7, 129; 27, 398; 36, 328; 43, 521.

³⁾ Compt. rend. 82, 1504. Zeitschr. für analyt. Chem. 39, 105.

⁴⁾ Diese Berichte 38, 3963 [1905].

Gasmenge aus 2512 ccm (0°, 760 mm) Kohlendioxyd = 5.04 g und 51 ccm (0°, 760 mm) Kohlenoxyd = 0.06 g.

Auf die oben beschriebene Weise wurden 4.89 g fast weisses Hydrochinon erhalten, entsprechend 4.80 g Chinon; von diesem sind also 5.20 g fortoxydirt worden, woraus bei theoretischer Ausbeute 5.58 g Maleïnsäure entstanden sein könnten.

Durch Ausäthern¹⁾ des Oxydationsgemisches wurden ferner erhalten: 3.11 g Maleïnsäure = 55.7 pCt der theoretisch möglichen Ausbeute. Das fast weisse Rohproduct schmolz bei 127° und ergab, mit Phosphorpentoxyd gemischt, bei der oben beschriebenen Vacuumsublimation 90 pCt der Theorie an reinem Maleïnsäureanhydrid. (1.11 g der Säure lieferten 0.83 g Anhydrid.)

Als Schmelzpunkt reiner, aus mehrfach sublimirtem Anhydrid hergestellter Maleïnsäure fand ich nicht 130°, wie in der Literatur angegeben, sondern 135° (uncorr.).

Der von der Maleïnsäure abdestillirte Aether ergab 1.83 g Baryumformiat.

Dass der Process der Chinon-Oxydation mit den gefundenen Substanzen im wesentlichen völlig aufgeklärt ist, erhellt aus folgender Gegenüberstellung der Kohlenstoffmenge in den angewendeten und den erhaltenen organischen Producten:

Angewendet: 10 g Chinon = 6.67 g Kohlenstoff.

Erhalten:

4.89 g Hydrochinon	= 3.19 g Kohlenstoff
3.11 » Maleïnsäure	= 1.29 » »
5.04 » Kohlendioxyd aufgefangen . . }	= 1.45 » »
0.26 » » , gelöst geblieben }	
1.83 » Baryumformiat	= 0.19 » »
0.06 » Kohlenoxyd	= 0.03 » »

6.15 g Kohlenstoff

= 92 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Versuch 2.

Angewendete Substanzmengen: 30 g Natriumpersulfat, 2.5 g Chinon, 0.6 g Silbersulfat und 100 ccm $\frac{1}{2}$ n. Schwefelsäure.

Heizwasser wurde nicht angewendet. Die Temperatur des Versuches betrug während des Processes, der 14 Stunden dauerte, 20° bis schliesslich 31°. Die Durchführung des Versuches geschah im wesentlichen wie oben beschrieben.

¹⁾ Der Aether, der die Maleïn- und Ameisen-Säure gelöst enthielt, wurde zunächst jedesmal mit Sodalange, die sich hierbei rothbraun färbte, geschüttelt und dann wieder zur Extraction benutzt; die Sodalösung wurde am Schluss eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Thierkohle entfärbt und ausgeäthert.

Es wurden erhalten:

- 1.18 g Hydrochinon, entsprechend 1.16 g unverändert gebliebenes Chinon,
 1.03 » Maleinsäure = 71.5 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute,
 1.46 » Kohlendioxyd,
 0.02 » Kohlenoxyd,
 0.62 » Baryumformiat.

Versuch 3.

Ein Gemisch von 121 g Natriumpersulfat, 10 g Chinon, 2 g Silbersulfat, 100 ccm 2¹/₂-n. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser wurde im Brutraum bei 37° unter Schütteln sich selbst überlassen. Nach 50 Minuten war fast das gesammte Gemisch unter heftiger freiwilliger Erhitzung aus dem Schüttelgefäß herausgeschleudert worden.

Versuch 4.

Ausgangsmaterialien: 130 g Natriumpersulfat, 10 g Hydrochinon, 2 g Silbersulfat und 250 ccm ¹/₂-n. Schwefelsäure. Indem das zur Kühlung benutzte Leitungswasser zuvor die in Eis stehende Kupferschlange passirte, wurde es während der ganzen Dauer des Versuches (49 Stunden) im Durchschnitt auf eine Temperatur von etwa + 5° gehalten. Als nach der angegebenen Zeit die Gasentwicklung zum Stillstand kam, wurde das Oxydationsgemisch wie in den früheren Versuchen verarbeitet.

Die gewonnenen Producte waren die folgenden:

5.28 g Hydrochinon	= 3.46 g Kohlenstoff
3.31 » Maleinsäure (66.5 pCt. der Theorie)	= 1.37 » »
4.82 » Kohlendioxyd, aufgefangen . . .	= 1.31 » »
0.35 » » , als gelöst berechnet	= 0.09 » »
0.06 » Kohlenoxyd	= 0.03 » »
1.00 » Baryumformiat	= 0.11 » »

6.37 g Kohlenstoff,

während das angewendete Hydrochinon (10 g) 6.54 g Kohlenstoff repräsentirt

Pro Stunde wurden durchschnittlich etwa 55 ccm Gas entwickelt, und die Gesamtmenge des aufgefangenen Gases betrug 2503 ccm (0°, 760 mm).

II. Oxydation von Chinon mit Ammoniumpersulfat.

Die Oxydationen mit Ammoniumpersulfat verliefen im wesentlichen in der gleichen Weise wie die mit Natriumpersulfat. Jedoch ist bei Anwendung des ersteren die Gefahr vorhanden, dass ein Theil des activen Sauerstoffes dazu benutzt wird, den Stickstoffgehalt des Persulfats zu Salpetersäure zu oxydiren¹⁾. Diese findet sich dann, da sie ebenso wie die Ameisensäure in Aether löslich und mit Aetherdämpfen flüchtig ist, in dem von der Maleinsäure abdestillirten Aether und geht beim Schütteln des letzteren mit Baryumcarbonat in Baryumnitrat über, mit dem daher das Baryumformiat verunreinigt wird.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 38, 3967 [1905].

Dieser Fall tritt übrigens auch bisweilen bei Versuchen mit Natriumpersulfat ein, wenn dieses mit Ammoniumsalzen verunreinigt¹⁾ ist.

Versuch 1.

Ausgangsmaterialien: 100 g Ammoniumpersulfat, 10 g Chinon, 2 g Silbersulfat, 25 ccm 5-n. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser. Temperatur des Heizwassers: 20–33°. Versuchsdauer: 10 Stunden.

Es wurden erhalten:

3.31 g Hydrochinon,

4.20 » Maleinsäure = 58 pCt. der theoretischen Ausbeute,

5.92 » Kohlendioxyd,

0.08 » Kohlenoxyd,

3.15 » Baryumformiat (nur sehr schwache Salpetersäure-Reaction gebend).

Versuch 2.

Das Reaktionsgemisch bestand aus: 20 g Ammoniumpersulfat, 2.5 g Chinon, etwa 0.3 g Silbersulfat und 40 ccm 10-proc. Schwefelsäure. Kühlung mit stehendem Wasser von ca. 14°. Versuchsdauer: 26 Stunden.

Nach dem Ausschütteln mit Benzol wurde diesmal das Oxydationsgemisch mit Zinkstaub reducirt und auf diese Weise die Maleinsäure in Bernsteinsäure übergeführt, die dann ausgeäthert wurde.

So wurden erhalten:

1.15 g Hydrochinon,

1.08 » Bernsteinsäure = 72.5 pCt. der Theorie,

0.5 » Baryumformiat und

649 ccm Gas.

III. Oxydation von Chinon mit Kaliumpersulfat.

Kaliumpersulfat erwies sich für die Oxydation von Chinon als unbrauchbar.

Ein Gemisch von 25 g Kaliumpersulfat, 2.5 g Chinon, 0.3 g Silbersulfat und 80 ccm 2¹/₂-n. Schwefelsäure entwickelte selbst nach 48 stündigem, beständigem Schütteln nur 211 ccm Gas, und es zeigte sich, dass noch sehr viel unverändertes Persulfat und Chinon vorhanden war. Der Grund für dieses abweichende Verhalten des Kaliumpersulfats ist wohl in seiner Schwerlöslichkeit zu suchen.

Die Untersuchungen mit Silberperoxyd — auch im elektrolytischen Bade — werden fortgesetzt.

¹⁾ loc. cit.