

295. J. D'Ans und W. Friederich: Synthese der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Wir haben versucht, durch einfache Umsetzungen mit reinem Wasserstoffsuperoxyd zu eindeutiger synthetischer Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd-Derivaten zu gelangen.

Reines 100-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd ist sehr leicht nach der schönen und einfachen Methode, die H. Ahrle¹⁾ im hiesigen Institut ausgearbeitet hat, darzustellen. Mercksches 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd wird zunächst destilliert (wir haben es vorgezogen, bis zu einem 88—90-prozentigen Wasserstoffsuperoxyd zu destillieren), der hochprozentige Destillationsrückstand wird durch starkes Abkühlen zum Krystallisieren gebracht und das reine Wasserstoffsuperoxyd durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit.

Unsere ersten Versuche mit reinem Wasserstoffsuperoxyd galten der Synthese von Perphosphorsäuren, und wir haben zunächst auf dem Weg, welcher Ahrle²⁾ zu einer Synthese der Caroschen Säure führte — Addition von reinem Wasserstoffsuperoxyd an Säureanhydride —, versucht, Perphosphorsäuren zu gewinnen.

Wir haben sowohl aus Phosphorpentoxyd als auch aus *m*-Phosphorsäure Perphosphorsäuren erhalten; es gelang uns aber nicht, sie in reinem Zustand zu bekommen, und so unterblieb vorläufig eine Veröffentlichung unserer Versuchsergebnisse. Vor einigen Wochen ist eine Arbeit von J. Schmidlin und P. Massini³⁾ über denselben Gegenstand erschienen. Die Verfasser haben auf ganz analogem Wege wie wir ihre Perphosphorsäuren dargestellt, und ihre Versuchsergebnisse stimmen mit den unseren so weit überein, daß es uns überflüssig erscheint, unsere Ergebnisse mitzuteilen.

Die Addition von reinem Wasserstoffsuperoxyd an Säureanhydride führt allgemein nur bei Anhydriden zweibasischer Säuren ohne weiteres zu reinen Monopersäuren. Bei ein- (oder drei-)basischen Säuren bekommen wir, bei quantitativ verlaufender Reaktion, dagegen stets Gemische von Säuren und Persäuren.

Da haben wir einen anderen Weg zur Darstellung von Persäuren gesucht und gefunden. Säurehalogenide reagieren mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Säuren. Diese Reaktion haben wir

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 139 [1909]; Dissertation, Darmstadt 1908.

²⁾ loc. cit., S. 152.

³⁾ Diese Berichte **43**, 1162 [1910].

nun auf das Wasserstoffsperoxyd übertragen, und in dieser ersten Mitteilung sei die Synthese der Caroschen Säure und die der Überschwefelsäure beschrieben.

Wir haben gefunden, daß Säurechloride, die mit Wasser energisch reagieren, auch mit reinem Wasserstoffsperoxyd leicht zu reagieren vermögen unter Bildung der entsprechenden Persäuren, ohne daß dabei nennenswerte Mengen der auftretenden Salzsäure oxydiert würden.

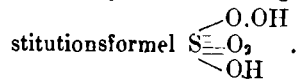
Diese Reaktion haben wir zunächst zur Darstellung der Caroschen Säure angewandt.

Reine Chlorsulfonsäure, $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, wird gutgekühlt und allmählich mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd (100-prozentig) versetzt. Nachdem die anfänglich recht lebhaft entwickelte Salzsäure-Entwicklung vorüber ist, läßt man die Reaktionsmasse langsam wärmer werden und saugt die gelöste Salzsäure an der Pumpe ab. Ist alles richtig ausgeführt worden, so erstarrt die ganze Masse bald zu einem Krystallkuchen.

Die feste Säure läßt sich dann von der Mutterlauge am besten durch Zentrifugieren befreien. Durch vorsichtiges Umschmelzen kann sie weiter gereinigt werden. Die Carosche Säure krystallisiert sehr schön und schmilzt bei etwa $+45^\circ$ unter schwacher Zersetzung. In festem Zustande ist sie einige Tage haltbar, allerdings unter Verlust von aktivem Sauerstoff; je feuchter sie wird, desto rascher zersetzt sie sich. Bei der Zersetzung treten stets größere Mengen Ozon auf.

Die von der Caroschen Säure angegebenen Reaktionen konnten bestätigt werden.

Diese Synthese der Caroschen Säure durch Substitution des $\cdot\text{Cl}$ in der Chlorsulfonsäure durch den Rest des Wasserstoffsperoxydes $\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$ unter Entwicklung von reiner Salzsäure bestätigt glänzend die von Baeyer und Villiger für die Carosche Säure begründete Konstitutionsformel



Carosche Säure reagiert mit einem weiteren Molekül Chlorsulfonsäure nach der Gleichung $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{HSO}_3\text{Cl} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{HCl}$; es bildet sich Überschwefelsäure. Die Reaktion ist ganz analog der Bildung von Säureanhydriden aus Säuren und Säurechloriden.

Zur präparativen Darstellung der Überschwefelsäure geht man am besten direkt von der Chlorsulfonsäure aus und versetzt diese, genau wie zur Darstellung der Caroschen Säure, mit der für die Bildung von Überschwefelsäure berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd. Die Salzsäure-Entwicklung verläuft viel träger, allmählich krystallisiert $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ aus. Überschwefelsäure schmilzt etwas oberhalb 60° unter schwacher Zersetzung. Sie ist monatelang haltbar; die Ab-

gabe von Sauerstoff verläuft sehr langsam, auch bei ihr gilt: je reiner, desto haltbarer.

Die Analysen der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt: Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 direkt titriert; H_2SO_5 mit Jodkalium in schwach saurer Lösung, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit Jodkalium in stark salzsaurer Lösung in 24 Stunden zu Schwefelsäure unter Jodabscheidung umgesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert.

Es lassen sich leicht beide Säuren so weit rein darstellen, daß sie bei der Analyse einen Reinheitsgrad von bis zu 98% ergeben. Eine ganz schwache Zersetzung der Caroschen Säuren beim Lösen mit Eiswasser ist kaum zu vermeiden; die Überschwefelsäure wird beim Lösen stets zu einem beträchtlichen Betrag zu Caroscher Säure und Schwefelsäure hydrolytisch gespalten. Um sie als solche zu identifizieren, haben wir aus ihr in ätherischer Lösung mit Ammoniak das Ammoniumpersulfat dargestellt, das durch Umsetzen mit einem leicht löslichen Kaliumsalz das schwer lösliche Kaliumpersulfat ergab.

Die beschriebene Synthese der Überschwefelsäure bestätigt ohne weiteres die ihren Salzen zugeschriebene Formel. Wir können sie auffassen als ein Anhydrid der Caroschen Säure und Schwefelsäure.

Unsere Untersuchungen werden weitergeführt und erstrecken sich auf andere, auch organische Säurehalogenide. So bildet Wasserstoffsuperoxyd z. B. mit reinem Acetylchlorid Acetperoxyd resp. Peressigsäure.

Ausführlicher soll später alles zusammen mitgeteilt werden.

296. J. Tambor: Über vollständige Methylierung mit Dimethylsulfat.

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Die von Kostanecki¹⁾ festgestellte Tatsache, daß in der Gruppe der Oxyxanthone das der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxyl mit Halogenalkyl und Alkali nicht ätherifizierbar ist, bestätigte sich nach den Untersuchungen von Graebe²⁾ auch bei den Oxyanthrachinonen, und in der Klasse der Oxyflavone³⁾ kehrte bisher ausnahmslos dieselbe Erscheinung wieder.

Bei dem Studium des Monoresorcin-phthaleins hat es sich, wie ich zeigen werde, ergeben, daß zweifellos auch o-Oxyketoncarbon-säuren der Regel von Kostanecki und Dreher folgen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 71 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. 349, 204 [1906].

³⁾ Diese Berichte 26, 2902 [1893]; 28, 2309 [1895]; 41, 789 [1908].