

28. Eduard Kurowski und L. Nissenmann: Salze der Übertitansäure mit organischen Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Odessa.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1910.)

In ihrer Arbeit über Peroxyde und Übersäuren untersuchten Melikoff und Pissarschewsky¹⁾ unter anderen Übersäuren auch die Übertitansäure und erhielten einige Salze derselben und zwar: das Kalium-, Natrium-, Barium- und Ammoniumsalz. Alle diese Salze sind, der Ansicht der obigen Autoren gemäß, als Verbindungen der Übertitansäure mit den Peroxyden der entsprechenden Basen zu betrachten.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir untersuchen, ob analog zusammengesetzte Salze auch mit organischen Basen darstellbar sind. Hierhin zielende Versuche wurden auch von Prof. Melikoff gemacht, jedoch waren dieselben wahrscheinlich infolge der zu schwachen Konzentration des angewandten Wasserstoffsperoxyds erfolglos. Bei Verwendung von 30-proz. Perhydrol von Merck gelang es uns jedoch, entsprechende Salze der Übertitansäure mit Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Dimethylamin, Diäthylamin und Dipropylamin zu erhalten.

Salze organischer Basen mit Übersäuren sind schon bekannt: so erhielt Wiede²⁾ neben anderen Salzen der Überchromsäure, auch Salze mit organischen Basen. Alle Salze der Überchromsäure mit organischen Basen sind nach Wiede unfähig, Verbindungen mit Wasserstoffsperoxyd zu bilden und besitzen die allgemeine Formel: $\text{MeO} \cdot \text{CrO}_4$, während die Alkalisalze Krystallwasserstoffsperoxyd enthalten; von Wiede wurde folgende Formel $\text{MeO} \cdot \text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ vorgeschlagen.

Dagegen charakterisieren sich die von uns erhaltenen Salze durch ihren großen Gehalt an aktivem Sauerstoff. Dieser Umstand läßt uns vermuten, daß diese Salze entweder Krystallisations-Wasserstoffsperoxyd enthalten, oder daß die organischen Basen in ihnen in Form entsprechender Peroxyde bestehen. Zuweilen ist der Gehalt an aktivem Sauerstoff so groß, daß beides der Fall zu sein scheint.

Der große Gehalt an aktivem Sauerstoff kann auch erklärt werden durch die Annahme, daß das Wasserstoffsperoxyd von der Übertitan-

¹⁾ Mém. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg et Phys.-mat. 9, 8 »Untersuchungen über Peroxyde«.

²⁾ B. 30, 2178 [1897]; 31, 516, 3139 [1898]; 32, 378 [1899].

säure stammt, welche in diesem Falle auch höhere Oxydationsstufen als TiO_3 liefern kann.

Die dargestellten Salze sind hellgelb bis gelbgrün gefärbt. Sie sind sehr unbeständig und zersetzen sich schnell bei normaler Zimmertemperatur, wobei der Geruch des Amins auftritt. Oft geschieht die Zersetzung unter Verpuffung und Selbstentzündung. In Wasser lösen sie sich sehr leicht mit grüner Farbe. Beim längeren Stehen wird die wäßrige Lösung entfärbt unter Abscheidung der gelbroten Übertitansäure (in dieser Eigenschaft verhalten sich diese Salze ganz analog dem Ammoniumsalze, welches von Melikoff und Pissarschewsky beschrieben wurde¹⁾). Von verdünnter Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd gelöst. Obgleich diese Salze beim Stehen zersetzt werden, verlieren sie dennoch ihre Farbe nicht gänzlich. Dies wird dadurch erklärt, daß das Endprodukt der Zersetzung die ziemlich beständige Übertitansäure ist. So veränderte in einem Falle nach 4-monatlichem Stehen im Exiccator das Salz sein Äußeres fast gar nicht; die Analyse jedoch ergab das Verhältnis zwischen aktivem Sauerstoff und $\text{TiO}_2 = 0.855:1$, d. h. fast dasselbe, wie bei Übertitansäure. Das ursprüngliche Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zu TiO_2 in diesem Salze war gleich 2.63:1.

Die Übertitansäure wurde dargestellt nach dem Verfahren von Classen²⁾. Die Darstellung, das Filtrieren und Waschen der Salze geschah unter starker Abkühlung. Die allgemeine Darstellungsmethode der Salze war die folgende: Zu 1—1.5 g TiO_3 wurde 2—3 ccm 30% Wasserstoffsperoxyds und das entsprechende Amin tropfenweise bis zur völligen Auflösung der Übertitansäure hinzugefügt. Durch Versetzen der erhaltenen Lösung mit 100 ccm Alkohol und 100 ccm Äther wird das Salz gefällt. Die Temperatur wurde auf -10 bis -15° gehalten.

Bei den von uns erhaltenen Salzen wurde das Amin durch Alkalilauge verdrängt und in Schwefelsäure überdestilliert (unter Anwendung eines Kühlers), der Überschuß an Säure wurde zurücktitriert.

Die Bestimmung der Titansäure geschah durch Glühen. Zur Verhütung von Verpuffung, wobei Teile des Salzes herausgeschleudert werden konnten, wurde dieses mit 2—3 Tropfen Salpetersäure benetzt und die Säure dann auf dem Wasserbade gänzlich entfernt; hiernach erst wurde der Tiegel mit dem Rest bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Der aktive Sauerstoff wurde durch Titrieren mit Permanganat bestimmt³⁾. Wegen der schnellen Zersetzung der Salze war die Bestim-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. 21, 370 [1888].

³⁾ Da man fürchten konnte, daß ein Teil des Permanganats auch zur Oxydation der organischen Basen verbraucht werden würde, so haben wir diesbezügliche Versuche angestellt, welche aber zeigten, daß dies nicht der Fall ist.

mung des Krystallisationswassers unmöglich; zur Analyse wurden die Salze mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Methylamin-Salz wurde aus 1.5 g TiO_3 , 4 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyds und einer wäßrigen Lösung des Methylamins dargestellt. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Salz bewahrt seine gelbgrüne Farbe. An der Luft schmilzt es zu öllartigen Tropfen. Beim Stehen an der Luft wird das Salz unter starkem Aufblähen unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Gef.: Aktiver Sauerstoff 19.21; $CH_3.NH_2$ 23.24; TiO_2 30.08%.

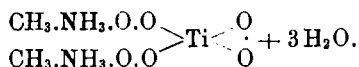
$CH_3.NH_2:TiO_2:O = 2:1.003:3.21.$

Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel $(CH_3.NH_2O)_2TiO_4 + 3H_2O$ ausgedrückt werden, für welche berechnet wurde:

Aktiver Sauerstoff 18.30; $CH_3.NH_2$ 23.67; TiO_2 30.54%.

Wie wir oben schon erwähnten, konnte das Krystallisationswasser nicht bestimmt werden und die angenommenen 3 Mol. Wasser sind aus der Differenz berechnet. (Dies gilt auch für die anderen Salze.)

Den gefundenen Gehalt an aktivem Sauerstoff kann man dadurch erklären, daß dieses Salz eine Verbindung von Übertitansäure mit Methylamin + 2 Mol. Krystallisations-Wasserstoffsperoxyds ist, oder, daß es eine Verbindung der Übertitansäure mit dem Peroxyd des Methylamins $CH_3.NH_2.O.OH$ darstellt. In diesem Salze sind beide Wasserstoffatome der Übertitansäure durch Reste des Methylaminperoxyds $CH_3.NH_2.O$ — substituiert. Die Struktur des Salzes ist demnach durch folgende Formel darzustellen:



Diese Struktur ist völlig analog mit der Struktur des Ammoniumsalzes der Übertitansäure und anderer Übersäuren.

Für die Ansicht, daß dieses Salz eine Verbindung von Übertitansäure mit Methylaminperoxyd ist, spricht auch der Umstand, daß alle von Melikoff und Pissarschewsky erhaltenen Ammoniumsalze der Übersäuren Verbindungen der letzteren mit Ammoniumperoxyd sind, und daß Übersäuren nach der Annahme dieser Autoren Basen zu Peroxyden oxydieren können¹⁾. Und da die organischen Amine allgemeine Analogie mit Ammoniak besitzen, so ist man berechtigt anzunehmen, daß sie sich auch in diesem Falle analog verhalten.

Aber selbstverständlich kann man bis zur Darstellung des Methylaminperoxyds keine definitive Entscheidung treffen. Die Existenz von

¹⁾ l. c.

Peroxyden organischer Amine wird von uns aus dem Grunde vermutet, weil ein Peroxyd des Ammoniaks existiert, welches von Melikoff und Pissarschewski¹⁾ dargestellt und beschrieben wurde; außerdem stützen wir uns auf einige eigene vorläufige Versuche. Diese haben zwar noch zu keinem positiven Resultat geführt, weil es noch nicht gelang, die Aminperoxyde im freien Zustande darzustellen; die Arbeit wird aber in dieser Richtung fortgesetzt, und wir glauben vorläufig, auf dem richtigen Wege zu sein.

Das Äthylamin-Salz bildet ein gelbes Pulver.

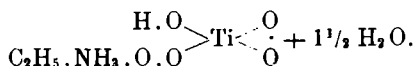
Gef.: Aktiver Sauerstoff 15.93; $C_2H_5.NH_2$ 22.87; TiO_2 39.58%.

$C_2H_5.NH_2:TiO_2:O = 1:0.97:1.96$.

Für Formel $C_2H_5.NH_2.O.HTiO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$:

Ber.: Aktiver Sauerstoff 15.83; $C_2H_5.NH_2$ 22.29; TiO_2 39.61%.

Wie aus der angegebenen Formel zu ersehen ist, liegt hier ein saures Salz vor, d. h. in der Übertitansäure ist nur ein Wasserstoffatom durch einem Äthylaminperoxyd-Rest substituiert. Man kann ihm folgende Struktur erteilen:



Das Propylamin-Salz ist ein belles Pulver von gelbgrüner Farbe.

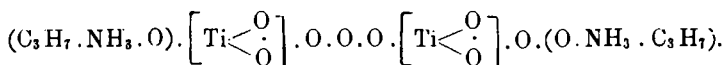
Gef.: Aktiver Sauerstoff 18.39; $C_3H_7.NH_2$ 27.22; TiO_2 34.77%.

$C_3H_7.NH_2:TiO_2:O = 1:0.95:2.5$.

Für $(C_3H_7.NH_2.O.HTiO_4)_2.H_2O_2 + 2 H_2O$:

Ber.: Aktiver Sauerstoff 17.84; $C_3H_7.NH_2$ 26.34; TiO_2 35.72%.

Wie aus der angegebenen empirischen Formel zu ersehen ist, ist die Zusammensetzung analog dem Äthylaminsalz. Nur erhält es mehr an aktivem Sauerstoff, was durch Gegenwart von Krystallisationswasserstoffsperoxyd erklärt werden kann. Anstatt Krystallisationswasserstoffsperoxyd anzunehmen, kann man auch die Struktur dieses Salzes durch folgende Formel ausdrücken:



In dieser Formel wird angenommen, daß Propylaminperoxyd mit einer Übertitansäure von der Formel Ti_2O_7 verbunden ist. Ein ähnliches Salz wurde auch von Melikoff und Pissarschewsky beschrieben²⁾. Beim Vergleiche der drei oben erwähnten Salze, sieht man, daß die Salze der primären Amine verschieden sein können. Wir beschreiben nur diejenigen, welche bei mehrfachem Darstellen iden-

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

tisch waren. Für die Darstellung dieser Salze sind die Bedingungen von großem Einflusse. So erhielten wir, außer dem oben beschriebenen Propylaminsalz, auch ein anderes, in welchem das Verhältnis: $C_3H_7 \cdot NH_2 : TiO_2 : O = 1 : 0.685 : 1.805$ war. Dieses Salz ist noch weniger beständig, als das vorangehende, was seine genaue Analyse sehr erschwert. Wie man aus dem oben erwähnten Verhältnisse schließen kann, ist es entweder ein zersetztes, neutrales Propylaminsalz oder ein Gemisch des letzteren mit dem beschriebenen sauren Salze.

Das Dimethylamin-Salz ist ein gelbes, stark nach Dimethylamin riechendes Pulver, was auf eine Zersetzung des Salzes schließen läßt. Infolgedessen gelang es uns nicht, die genaue Zusammensetzung festzustellen.

Das Diäthylamin-Salz ist ein Pulver von gelber Farbe mit schwach rötlicher Schattierung.

Gef.: Aktiver Sauerstoff 11.53; $(C_2H_5)_2NH$ 20.70; TiO_2 22.90%.
 $(C_2H_5)_2NH : TiO_2 : O = 1 : 1.005 : 2.54$.

Für Formel $[(C_2H_5)_2NH_2 \cdot O \cdot HTiO_4]_2 \cdot H_2O_2 + 14 H_2O$:

-Ber.: Aktiver Sauerstoff 11.55; $(C_2H_5)_2NH$ 21.10; TiO_2 23.13%.

Das Dipropylamin-Salz ist ein gelbgrünes, sehr leicht zersetzliches Pulver. Infolgedessen konnte die Zusammensetzung auch dieses Salzes nicht festgestellt werden.

Die Versuche, Salze der Übertitansäure mit tertiären Aminen darzustellen, waren bis jetzt erfolglos.

In Anilin ist TiO_3 nicht löslich. Dies deutet wahrscheinlich darauf hin, daß eine entsprechende Verbindung der Übertitansäure nicht entsteht. Was die Verbindungen von TiO_3 mit anderen aromatischen Aminen anbelangt, so werden diesbezügliche Versuche fortgesetzt.

In der Reihe der beschriebenen Salze der Übertitansäure mit primären Aminen erscheint das Äthylaminsalz als das beständigste; am wenigsten beständig ist das Methylaminsalz; das Propylaminsalz nimmt eine mittlere Stellung ein. Dasselbe bemerkt man auch bei den Verbindungen mit den sekundären Aminen, die viel zersetzlicher sind, als die mit den primären. Verbindungen mit tertiären Aminen konnten, wie schon erwähnt wurde, nicht erhalten werden.

Wenn man die Ammoniumsalze der Übertitansäure neben ihren Salzen mit organischen Basen beobachtet, so sieht man, daß die Salze mit der Substitution des Wasserstoffs durch organische Radikale immer unbeständiger werden. Das mußte man auch erwarten, weil die Übertitansäure, als eine sehr schwache Säure, mit stärkeren Basen wenig beständige Salze gibt.

Zum Schluß müssen wir noch erwähnen, daß, wenn es auch nicht gelingen sollte, Peroxyde der organischen Basen darzustellen, dennoch unsere Ansicht über die Konstitution der von uns erhaltenen Salze nicht zu verwerfen sein wird, nach welcher sie als Verbindungen der Übertitansäure mit organischen Peroxydbasen zu betrachten sind, da die Aminperoxyde, wenn auch nicht im freien Zustande existenzfähig, möglicherweise aber salzartige Verbindungen liefern können. Das ist um so gewisser, als das Ammoniumperoxyd, welches eine außerordentlich unbeständige Verbindung darstellt und sehr schwer isolierbar ist, dennoch ziemlich stabile Salze mit Übertitansäure liefert.

Odessa, 18. Dezember 1910.

29. Rikō Majima: Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. II¹⁾.

(Eingegangen am 13. Januar 1911.)

Die Oxydation von Anilin mit Chlorsäure ist mit Rücksicht auf die Darstellung des technisch wichtigen Anilinschwarz besonders viel untersucht worden. Aber in Bezug auf andere Sauerstoffsäuren der Halogene sind nur wenige Versuche bekannt. Die Oxydation mit unterchloriger Säure haben Bamberger und Tschirner²⁾ ausgeführt, und es ist diesen Forschern gelungen, aus dem Oxydationsprodukt neben viel Teer Azobenzol, *p*-Amido-diphenylamin, *p*-Amidophenol und Chlorchinon-monoimin zu isolieren. Bromsäure hat zuerst Landenberger³⁾ für die Oxydation von Anilin angewandt. Im vorigen Jahre wandten auch Ostrogowich und Silbermann⁴⁾ dieses Verfahren an und ferner die Oxydation mit Jodsäure. Sie haben in Gegenwart von Essigsäure gearbeitet und isolierten als Hauptprodukt mit Bromsäure Dianilinochinon-monanil, und mit Jodsäure Azophenin.

Im Laboratorium von Prof. Willstätter habe ich die Oxydation von Anilin mit Bromsäure untersucht und später im Einverständnis mit ihm im »Davy-Faraday Research Laboratory« die Versuche fortgesetzt. Die Oxydation wurde bei 0° in Gegenwart von

¹⁾ Vergl. I. Mitteilung: Willstätter und Majima, B. 43, 2588 [1910].

²⁾ B. 31, 1522 [1898]; A. 311, 78 [1900].

³⁾ Dies war als eine Angabe der Patent-Literatur von Prof. Cérésol mitgeteilt; deren genaues Datum konnte ich aber im hiesigen »Patent Office Library« nicht finden.

⁴⁾ C. 1908, I, 266.