

Holz, Dr.-Ing. W., Bahnhofstr. 2, Godesberg (durch R. Anschütz und H. Meerwein);

Prabhakar, Dr. M., Kurfürstendamm 137, Charlottenburg (durch A. Darapsky und E. Müller).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. Herausgeg. von C. Friedheim† und F. Peters. 187. u. 188. Liefg. Heidelberg 1915.
2297. Stock, A., Die Fabrikation der Öllacke und Siccative. Wien und Leipzig 1915.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. H. Pringsheim: Zur Methylierung der Glucosaminsäure. (Ein Weg vom Zucker zum Betain.) — Vorgetragen vom Verfasser.
2. O. Hauser† und H. Herzfeld: a) Krystallisierte Substanzen mit kolloidähnlichen Eigenschaften. b) Über Adsorptionsverbindungen. — Vorgetragen von Hrn. R. J. Meyer.
3. O. Hauser† und H. Herzfeld: Zum Nachweis des Methans. — Vorgetragen von Hrn. R. J. Meyer.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

139. J. D'Ans und A. Kneip: Über organische Persäuren.

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

1. Über Perameisensäure.

Die ersten mit W. Frey¹⁾ durchgeführten Versuche zur Darstellung von Perameisensäure aus Ameisensäure und 100-prozentigem Hydroperoxyd führten nur bis zu Lösungen mit einem Höchstgehalt von rd. 50% $\text{HCO}\cdot\text{O}_2\text{H}$. Auf Grund der Versuchsergebnisse bei der Darstellung der 100-prozentigen Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure haben wir die Versuche zur Gewinnung von reiner Perameisensäure wieder aufgenommen. Das Prinzip der Dar-

¹⁾ B. 45, 1851 [1912], Dissert., Darmstadt 1914.

stellung ist immer dasselbe. Zu reiner Ameisensäure und etwas Schwefelsäure als Katalysator wird das Hydroperoxyd zugesetzt, das Gemisch eine Weile stehen gelassen, bis sich die Umsetzung bis nahe an den Gleichgewichtszustand vollzogen hat, und dann im Vakuum die Persäure überdestilliert. Ausgehend von dem bei den kinetischen Versuchen über die Bildung der Peressigsäure¹⁾ gefundenen Ergebnis, daß höhere Konzentrationen an Schwefelsäure das Gleichgewicht zugunsten der Persäure verschiebt²⁾, sind die Versuche zur Darstellung von reiner Perameisensäure mit großen Schwefelsäuremengen angesetzt worden. Weiter hat sich aber bei unseren Versuchen noch ergeben, daß ein Überschuß an Hydroperoxyd für die Perameisensäure-Ausbeuten günstig ist. Wenn es auch selbstverständlich ist, daß eine Erhöhung der Hydroperoxyd-Konzentration im Gleichgewichtsgemisch eine relativ höhere Persäure-Konzentration erzeugen muß, so ist es nicht von vornherein sicher, ob die Ausbeute und die Reinheit des bei der Destillation gewonnenen Produktes dadurch wesentlich verbessert wird. So gelangten wir schließlich bei der Destillation eines Gemisches von 20 g Ameisensäure, 25 g Hydroperoxyd und 6.5 g Schwefelsäure, das 2 Stunden gestanden hatte, zu einer ersten Fraktion von 10.6 g mit 89.9 % Perameisensäure und 2.6 % Hydroperoxyd. Die zweite Fraktion von 8.6 g enthielt 74.9 % Perameisensäure und 3.3 % Hydroperoxyd, der Rückstand von 31.6 g 20.4 % Persäure und 31.2 % Hydroperoxyd.

Ein Versuch, die Perameisensäure durch Ausschleudern weiter zu reinigen, ergab kein befriedigendes Ergebnis, da der Schmelzpunkt des Gemisches zu tief, bei etwa -20° , liegt und die Perameisensäure bei diesen Manipulationen rasch zersetzt wird. Auch sind diese Arbeiten mit zu großer Gefahr verbunden, um eine öftere Wiederholung der unsicheren Versuche zu rechtfertigen.

Ein gleich angesetzter zweiter Versuch ergab eine Fraktion von 17.8 g mit 82.8 % Perameisensäure.

Die 90-prozentige Perameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen Persäuregeruch besitzt. Sie ist mit Wasser, Alkohol, Äther mischbar, in Chloroform, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Sie ist leichter flüchtig als Ameisensäure. Ihre Dämpfe reizen stark die Schleimbäute und erzeugen auf der Haut schmerzhafte Entzündungen.

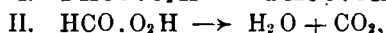
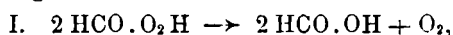
Die Haltbarkeit der Perameisensäure ist eine geringe. Das 89.9-prozentige Präparat hatte nach 24-stündigem Stehen bei 0° nur noch 67.5 %, nach weiteren 24 Stunden 60.8 % Persäure. Der

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 145—164 [1913].

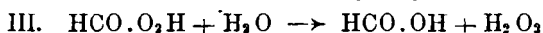
²⁾ l. c. S. 157—158.

Hydroperoxyd-Gehalt war dabei auf 6 und 8 % gestiegen. Andere Präparate verhielten sich ganz ähnlich.

Der Zerfall der Perameisensäure kann nach drei verschiedenen Gleichungen erfolgen:



wozu bei Anwesenheit von Wasser die Hydrolyse:



kommt. Die Zersetzungsprodukte Kohlendioxyd und Sauerstoff sind leicht nachzuweisen. Während die Zersetzung zu Kohlensäure im wesentlichen nur nach Gleichung II vor sich gehen kann, sind für die O₂-Bildung außer I noch verschiedene Reaktionen denkbar, die aber alle über III als Zwischenreaktion gehen. Wie aus den mitgeteilten Zahlen über die Haltbarkeit der Perameisensäure hervorgeht, herrscht bei konzentrierter Perameisensäure der Zerfall nach Gleichung II und III vor, wobei das durch II gebildete Wasser III ermöglicht.

Ob die Oxydation zu Kohlensäure monomolekular nach Gleichung II verläuft oder bimolekular nach der Gleichung $\text{HCO} \cdot \text{O}_2\text{H} + \text{HCO} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HCO} \cdot \text{OH}$, nach der anwesenden Ameisensäure durch die Perameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, konnte nicht nachgewiesen werden, da es nicht gelang, einen Katalysator zu finden, der nur diese eine Reaktion so weit beschleunigt hätte, daß sie neben den beiden anderen mitverlaufenden meßbar geworden wäre. Wie noch ausführlicher dargetan werden wird, läßt sich der Zerfall nach Gleichung II durch gewisse Katalysatoren bis zur heftigsten Explosion beschleunigen; dies macht es aber sehr wahrscheinlich, daß der spontane Zerfall auch so verläuft und der ganze Vorgang nur in einer Umlagerung der Perameisensäure in die ihr isomere Kohlensäure besteht. Dabei wird viel Wärme frei. Perameisensäure ist eine außerordentlich stark endotherme Verbindung. Die Wärmetönung ihres Zerfalles setzt sich zusammen aus der Verbrennungswärme der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser = 69.4 Cal., aus der Zersetzungswärme des Hydroperoxydes = 23.0 Cal. und der negativ einzusetzenden Bildungswärme der Perameisensäure aus Ameisensäure und Hydroperoxyd, die wir wegen ihres geringen Betrages¹⁾ ruhig vernachlässigen können. Wir erhalten so in Summa eine Zerfallswärme der Perameisensäure zu Kohlensäure und Wasser von rd. 92 Cal. pro Gramm-Molekül.

¹⁾ Für Peressigsäure wurden 1.6 Cal. pro Mol. berechnet. I. c. S. 159.

Diese hohe Endothermität der Perameisensäure äußert sich am deutlichsten in der Tatsache, daß gewisse feste Stoffe den Zerfall bis zur Explosion beschleunigen können. Verschiedene Stoffe verhalten sich ganz verschieden und es konnte kein direkter Zusammenhang zwischen ihrer Natur und ihrer katalytischen Wirksamkeit gefunden werden. Im Folgenden findet sich eine Zusammenstellung der geprüften Stoffe nach ihrem Verhalten gegen Perameisensäure angeordnet. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß zu 2—3 Tropfen der Persäure auf einem Uhrglase die feste Substanz in kleiner Menge gebracht wurde. Die angewandte Persäure war etwa 60-prozentig. Die Versuche wurden bei 8—10° ausgeführt¹⁾.

a) Ohne Einwirkung sind:

Graphit, gereinigter Lampenruß, Silicium, Schwefel, Jod, Antimon, Zinn, Eisen (Ferrum reductum), Aluminiumoxyd, reines Chromoxyd, Kupfersulfat (wasserfrei), Kaliumchlorat, Ammoniumpersulfat, Hydroxylaminsulfat, Borylphosphat, organische Stoffe wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Naphthalin, Glycerin, Phenol, Weinsäure, Beuzoesäure, Campher, Terpentinöl, Stärke, Cellulose.

b) Zersetzung bewirken:

Magnesiumpulver stark, es bildet sich etwas Magnesiumoxyd, durch die entwickelte Wärme verdampft ein Teil der Persäure; Aluminiumpulver schwach; Nickelpulver (durch Wasserstoff reduziert) erst schwach, dann immer heftiger (Formiatbildung); Calciumoxyd bewirkt Zischen; Kupferoxyd wirkt heftig ein unter Bildung von Formiat, in größerer Menge angewandt kommt es wohl infolge lokaler Überhitzungen zum Verpuffen; Kupferoxyd wirkt schwach (Formiatbildung); Bleisuperoxyd stark, unter Formiatbildung, bis zum Verpuffen; Braunstein stark; künstlicher Braunstein bewirkt Verpuffen (keine merkbare Formiatbildung); Iridiumoxyd wie Braunstein; Bariumperoxyd verursacht starke Gasentwicklung, in größerer Menge zugesetzt Verpuffen; Chromsäure bildet zuerst blaue Überchromsäure, dann erfolgt Reduktion; Vanadinsäure zersetzt unter Ozonbildung. Heftig oxydiert werden roter Phosphor, Formaldehyd und Benzaldehyd, Anilin und analoge organische Stoffe.

c) Verpuffen bewirken leicht

Quecksilber, Thalliumpulver, kolloidales Silber, Natriumperoxyd,

d) heftigste Explosion

verursachen Zinkstaub, Bleioxyd, Mennige, Natriumazid. Die Uhrgläser gehen dabei meistens in Trümmer.

¹⁾ Ausführlicher in A. Kneip, Dissert., Rostock 1915, S. 51—62.

Bei diesen Versuchen ist zu berücksichtigen, daß die Erscheinungen, die man beobachtet, sehr abhängig sind von den Versuchsbedingungen; schon bei einer Zimmertemperatur von 20° verlaufen die Zersetzungen bedeutend energischer; noch wesentlicher ist die Reinheit der Persäure, mit 90-prozentiger Persäure sind Explosion und Verpuffen viel heftiger. Zinkstaub und Bleioxyd bringen aber noch 45-prozentige Persäure zur Explosion (diese Persäure kann man sich sehr leicht herstellen, wenn man 1 ccm Ameisensäure mit 1 Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt, 1 ccm 100-prozentiges Hydroperoxyd hinzugibt und etwa 1—2 Stunden stehen läßt). Auch der Verteilungszustand und die Reinheit der festen Stoffe hat seinen Einfluß, unreine Kohle oder unreines Chromoxyd bewirken Verpuffen.

Augenscheinlich bewirken die meisten der festen Stoffe Zersetzung und Verpuffen der Perameisensäure, weil sie von dieser oxydiert werden und es dabei leicht zur lokalen Erhitzung kommt, das geht wohl auch daraus hervor, daß eine kleine Zeit verstreicht, bis die Verpuffung erfolgt; ziemlich rein katalytisch zersetzend dürften die Stoffe wie Silber, Braunstein, Vanadinsäure wirken. Bei Bleioxyd, Zinkstaub und Natriumazid erfolgt dagegen die Explosion momentan.

Diese Empfindlichkeit der Perameisensäure gegen viele feste Stoffe nötigt beim Experimentieren zur größten Vorsicht und Sauberkeit, größere Mengen werden leichter zur Explosion gebracht als kleinere. Etwa 80-proz. Perameisensäure explodiert bereits beim Erhitzen auf 80—85°.

Eine Beobachtung verdient hier noch erwähnt zu werden. Reines Eisen- und Siliciumpulver sind fast ohne Einwirkung auf konzentrierte Perameisensäure, bringt man jedoch auf 2—3 Tropfen Perameisensäure eine kleine Messerspitze Eisen- oder Siliciumpulver und dann darauf eine Spur Braunsteinpulver, so erfolgt beim Eisen unter Funkensprühen Verpuffen¹⁾, beim Silicium ein scharfer Knall. Hier spielt Braunstein die Rolle eines Initialkatalysators, allein wirkt er nur langsam katalytisch zersetzend.

Von einem besonderen Gesichtspunkte aus ist die Perameisensäure chemisch und physikalisch-chemisch besonders interessant, da sie als Hydroperoxyd-Derivat neben den stark oxydierenden Eigenschaften der Persäuren die reduzierenden der Ameisensäure²⁾ noch

¹⁾ Die Perameisensäure verhält sich also in dieser Beziehung analog wie das Hydroperoxyd.

²⁾ Eine der interessantesten Eigenschaften der Ameisensäure ist ihr katalytischer Zerfall in Wasserstoff und Kohlensäure, auch die Umkehrung dieser Reaktion, die Bildung der Ameisensäure ist bekannt. Beim Hydroperoxyd ist nur die Bildungsreaktion aus Wasserstoff und Sauerstoff bekannt. Es ist uns nicht geglückt, eine katalytische Zersetzung der Perameisensäure unter Wasserstoffentwicklung zu verwirklichen.

aufweisen muß. Es ist uns leider nicht geglückt, eine Reaktion zu finden, bei der die Perameisensäure ihre reduzierenden Eigenschaften betätigt. Nur bei ihrem Zerfall in Kohlensäure und Wasser gehen intramolekular Oxydation und Reduktion vor sich.

2. Peressigsäure.

Das einfachste Verfahren, um zu konzentrierten Lösungen von Peressigsäure zu gelangen, besteht in der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid mit reinem Hydroperoxyd. Man erreicht so Lösungen, die an 50 % Persäure neben Essigsäure und Spuren Hydroperoxyd enthalten. Bei öfterer Wiederholung der Darstellung nach diesem Verfahren von W. Frey¹⁾ hat sich herausgestellt, daß bei nicht genauer Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen leicht größere Mengen an Diacetylperoxyd entstehen können. Dieses bildet sich besonders dann, wenn man das Hydroperoxyd zu langsam zulaufen läßt oder, wenn durch etwas zu starke Kühlung die Umsetzung zu langsam verläuft. Um solche Zufälligkeiten zu vermeiden, haben wir die Darstellungsmethode etwas abgeändert. Zu einer kleinen Menge der nach der alten Vorschrift dargestellten Peressigsäurelösung läßt man unter Umschwenken oder Rühren und Köhlen mit Eiswasser aus Scheidetrichtern die berechneten Mengen an Hydroperoxyd und Essigsäureanhydrid langsam zufließen und zwar so, daß das Hydroperoxyd stets in geringem Überschuß sei. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Die fast 50-proz. Persäurelösung enthält kaum bestimmbare Mengen Peroxyd.

Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid verschiedener Herkunft wurde die Beobachtung gemacht, daß einzelne Präparate mit dem H_2O_2 sofort lebhaft reagierten, während bei anderen die Reaktion erst beim Herausnehmen aus dem Eiswasser und Stehen bei Zimmertemperatur eintrat. Dies kann sehr unangenehm werden, da leicht Selbsterhitzung bis zum Sieden eintritt. Explosionen sind uns dabei nicht vorgekommen, wir möchten aber doch vor einer Wiederholung des Experiments warnen. Die reinen Marken an Essigsäureanhydrid sind die reaktionsträgen, man kann sie durch absichtliche Verunreinigung künstlich aktivieren, es genügt dazu eine minimale Menge Schwefelsäure.

Eine so dargestellte 50-proz. Lösung von Peressigsäure ist ausgezeichnet haltbar, nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur im Tageslicht war eine Abnahme des Persäuregehalts nicht nachweisbar.

¹⁾ B. 45, 1847 [1912].

Wir haben im Laufe der Zeit auch über die Haltbarkeit höherprozentiger Peressigsäuren Daten gesammelt, die interessant genug sind, um hier mitgeteilt zu werden. Die Aufbewahrung der Präparate geschah bei Zimmertemperatur ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in Flaschen aus R-Glas. Die Flaschen wurden öfters zur Entnahme von Proben geöffnet, so daß Verunreinigung mit kleinen Mengen Staub nicht ausgeschlossen waren.

I.		II.		III.	
Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %	Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %	Tage	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ %
0	94.9	0	89.6	0	86.7
14	94.4	—	—	—	—
36	93.8	37	84.1	37	82.3
128	81.6	129	47.2	129	59.6

Stellt man die Resultate graphisch dar, so erkennt man leicht, daß die Abnahme des Persäuregehalts immer rascher wird; je unreiner die Lösung wird, desto rascher zersetzt sich die Persäure.

Wir haben auch einige Versuche angestellt über das Verhalten der Peressigsäure gegen verschiedene feste Stoffe, besonders gegen diejenigen, die Perameisensäure so leicht zur Zersetzung und Explosion bringen können. Nur unbedeutende katalytische Zersetzungen, wie sie fast alle gegen Persäuren indifferenten Stoffe ausüben, wurden beobachtet. Natürlich Stoffe, die energisch von Peressigsäure angegriffen, oxydiert werden, geben zu lebhaften Reaktionen Veranlassung, die durch die dabei entwickelten großen Wärmemengen immer heftiger und heftiger verlaufen. Von den untersuchten Persäuren zeigt die Perameisensäure allein das merkwürdige Verhalten gegen feste Stoffe, dies ist ohne weiteres aus ihrer Konstitution ableitbar, denn sie ist ein Isomeres höheren Energieinhaltes dem System $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ gegenüber.

3. Oxydation einiger organischer Verbindungen durch Peressigsäure¹⁾.

Systematische Versuche über die Oxydationswirkungen der Persäuren sind nur mit der Caroschen Säure durchgeführt worden. Wir haben nun die Oxydation einiger Vertreter verschiedener Klassen organischer Stoffe durch Peressigsäure untersucht, einmal um die Analogie in der Wirkungsweise der organischen und anorganischen Persäuren zu beweisen, andererseits, weil die Peressigsäure ein sehr bequemes und sauber arbeitendes Oxydationsmittel ist. Gegenüber

¹⁾ Ausführlicher in A. Kneip, Dissert., Rostock 1914.

Caroscher Säure hat die Peressigsäure eine ganze Reihe von Vorteilen: sie kann in beliebiger Verdünnung in einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln benutzt werden, wie Wasser, Alkohol, Ester, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform usw., sie ist gut haltbar, wird in wäßriger Lösung nur langsam hydrolysiert, es kann daher auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden, dann ist die schwache organische Säure in den allermeisten Fällen unschädlich. Und so zeichnen sich auch die zu beschreibenden Oxydationen durch glatten Verlauf und durch die Reinheit der erhaltenen Produkte aus.

Die Oxydation von Aldehyden¹⁾ zu den entsprechenden Säuren durch Peressigsäure verläuft in vielen Fällen quantitativ nicht nur in Bezug auf den angewandten Aldehyd, sondern auch in Bezug auf die Persäure selbst. So ließen sich glatt oxydieren:

Formaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, *o*-Rhodanbenzaldehyd unter Bildung der entsprechenden Säuren; dagegen lieferte der *p*-Oxybenzaldehyd Hydrochinon resp. seine Oxydationsprodukte Chinhydron und Chinon neben Ameisensäure.

Formaldehyd. 5 g einer 28.2-prozentigen Formaldehydlösung wurden portionsweise mit der berechneten Menge nahe 50-prozentiger Peressigsäure unter Kühlung versetzt und nachdem die Hauptreaktion beendet war, noch auf dem Wasserbade eine Weile erwärmt. Ausbeute titriert 2.18 g. Ameisensäure ber. 2.16 g.

Önanthol. 10 g Önanthol wurden in Äther gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge Persäure langsam versetzt, dann am Rückflußkühler $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, Äther und Essigsäure im Vakuum abdestilliert, das Destillat nochmals fraktioniert und die vereinigten Rückstände der Destillation unterworfen. Ausbeute 10 g Heptylsäure = 87.7 % der Theorie vom Sdp. 223—224°.

Benzaldehyd, 5 g wurden ohne Lösungsmittel wie oben oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, im Eisschrank abgekühlt, die auskrystallisierte Benzoesäure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5.5 g. Schmp. 120°.

o-Rhodanbenzaldehyd²⁾, 0.8 g wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit der berechneten Menge 50-prozentiger Peressigsäure versetzt, nach $\frac{1}{2}$ Std. mit etwas Alkohol und Wasser versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 60—70° erwärmt. Unter vermindertem Druck wurden Alkohol und Äther abdestilliert, wobei schön gelblich-weiße Krystalle der *o*-Rhodanbenzoesäure auskrystallisierten (Ausbeute 0.85 g), die bei 166° schmolz und mit der auf anderem Wege von P. Friedländer erhaltenen identisch war.

¹⁾ Oxydation von Aldehyden durch Persäuren s. Baeyer und Villiger, B. 33, 1557 [1900]; C. F. Cross, J. Bevan, J. F. Briggs, B. 33, 3132 [1900].

²⁾ Wurde uns von P. Friedlaender gütigst zur Verfügung gestellt. P. Friedlaender und E. Lenk, B. 45, 2083 [1912].

Anisaldehyd. 5 g wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und dazu 7 g (ber. 6 g) Peressigsäure von 48 % und 20 ccm Wasser gegeben. Die Oxydation verläuft träge und wurde durch Erwärmen gefördert. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 ccm Wasser gegossen, die schwach gelbliche Anissäure in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Ausbeute 5.2 g vom Schmp. 185°.

p-Oxy-benzaldehyd. 5 g wurden in 10 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig gelöst und dazu 8 g (ber. 6.5 g) 48-prozentiger Peressigsäure und 10 ccm Wasser zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehen waren 1.1 g Chinhydrin und 2.9 g Hydrochinon gewonnen¹⁾. Zum Nachweis der gebildeten Ameisensäure wurde eine mit Bicarbonat neutralisierte Oxydationsflüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Lauge neutralisiert, eingedampft und dann die Ameisensäure nachgewiesen.

Die Oxydation primärer Amine zu Nitrosokörpern ist eine für Persäuren charakteristische Reaktion. Die Oxydation primärer Amine durch Peressigsäure macht beim Arbeiten in der Kälte beim Nitrosokörper halt, arbeitet man in sehr konzentrierter Lösung ohne Kühlung, so ist die Reaktion äußerst heftig und es entsteht dann auch die Nitroverbindung. Durch Variieren der Persäuremengen hat man es natürlich in der Hand die Bildung der sekundären Oxydationsprodukte der Amine, Azo- und Azoxykörper, zu begünstigen. Das Auffallende bei unseren Oxydationen mit Peressigsäure ist das Auftreten von relativ großen Mengen von Azoxykörpern. Unter sonst ganz analogen Bedingungen hat Bamberger mit Caroscher Säure bei der Oxydation von Anilin nur Azobenzol erhalten.

Die Oxydation von Aminen durch Peressigsäure ist gekennzeichnet durch die Bildung von nur geringen Mengen von Nebenprodukten, so daß die Trennung der wenigen Hauptprodukte keine Schwierigkeiten verursacht. Nur die Trennung der Azo- von den Azoxykörpern erfordert mehrere fraktionierte Krystallisationen.

Anilin. 3 g wurden in 100 ccm Wasser und 16.5 g Bicarbonat, zur Neutralisation der mit dem Oxydationsmittel eingebrachten Säure, gelöst und bei Eiskühlung mit einer Lösung von 12.5 g (ber. 12.1 g) Peressigsäure von 41 %, verdünnt mit 30 ccm Wasser, aus einem Scheidetrichter tropfenweise versetzt. Nach 12-stündigem Stehen konnten aus dem Reaktionsgemisch 1.7 g Nitrosobenzol und 1.1 g Azoxybenzol isoliert werden. Azobenzol konnte nicht nachgewiesen werden. In einem kleinen braunen harzigen Rückstand war Chinon an dem Geruch erkenntlich. Die Ausbeute an Nitrosobenzol wird erhöht, wenn man die ganze Persäure rasch zusetzt, so daß primär gebildetes Phenylhydroxylamin sofort weiteroxydiert wird. So wurden aus 3 g Anilin 2.4 g reines Nitrosobenzol und 0.75 g Azoxybenzol erhalten.

¹⁾ s. auch H. D. Dakin, Am. 42, 477. C. 1910, I, 634. Fichter, Z. Ang. 1913, 589.

p-Toluidin 5 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst mit Eis versetzt und dazu auf einmal 16 g (ber. 15 g) 48-prozentiger Persäure zugesetzt. Nach und nach wurde mit Bicarbonat neutralisiert, über Nacht stehen gelassen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt 4.1 g Nitrosotoluol, der Rückstand neben wenig Harz 0.8 g Azoxytoluol. Derselbe Versuch mit der Hälfte an Persäure durchgeführt ergab im Destillat 0.7 g Nitrosotoluol, 0.3 g Azoxytoluol und im Rückstand 3.9 g eines durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol trennbaren Gemisches von Azo- und Azoxytoluol.

m-Nitranilin. 5 g in 100 ccm Wasser suspendiert mit 13 g (ber. 11.1 g) 48-prozentiger Persäure oxydiert gab 3.0 g Nitronitrosobenzol und neben wenig Harz 0.9 g Dinitroazoxybenzol. Bei Anwendung von nur 7 g Persäure wurden 0.2 g Nitronitrosobenzol und 4.9 g Dinitroazoxybenzol erhalten.

p-Nitranilin. 5 g gaben 4 g Nitroso- und 0.8 g Azoxykörper, bei Anwendung der Hälfte an Persäure 0.3 g Nitroso- und 5 g Azoxykörper.

Anthranilsäure wurde in warmer alkoholischer Lösung (2.74 g in 50 Alk. mit 6.85 g, ber. 6.35 g Peressigsäure von 48 %) oxydiert. Im ganzen wurden erhalten 2.6 g Nitrosobenzoesäure.

Oxydation von Azokörper durch Peressigsäure. Während die Azokörper nur in sekundärer Reaktion (aus Nitrosokörper und Amin entstehen, können sich die Azoxykörper auf zwei Wegen bilden, einmal sekundär durch Wechselwirkung des Nitrosokörpers mit dem zuerst gebildeten Arylhydroxylamin oder durch Oxydation des Azokörpers. Die relativ großen Mengen an Azoxykörpern, die wir bei der Oxydation von primären Aminen fanden, ließen vermuten, daß Peressigsäure besonders leicht die Azokörper zu Azoxykörper oxydiert. Versuche haben dies bestätigt. Der Azokörper wurde in Eisessig warm gelöst und bei etwa 50° mit etwa 50-prozentiger Peressigsäure, mit etwas mehr als der berechneten Menge, oxydiert. Die Farbe der Lösung geht bald von rot in gelb über. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der Azoxykörper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man kann die Oxydation auch in Alkohol, Chloroform oder anderen organischen Lösungsmitteln ausführen, die Oxydation verläuft aber langsamer.

A. Angeli¹⁾ hat eine Oxydation der Azokörper in Eisessiglösung durch 30-prozentiges Hydroperoxyd beschrieben. Bei dieser Oxydation ist die Zwischenbildung von Persäure sehr wahrscheinlich.

Oxydiert wurden nach dem angegebenen Verfahren:

Azobenzol, *p*-Azotoluol, *m, m'*-Dinitro-azobenzol,
p, p'-Dinitro-azobenzol.

Die Ausbeuten an Azoxykörpern waren sogut wie quantitativ.

¹⁾ R. A. L. [5] 19, I, 793—795 [1910]; C. 1910, II, 731.

Auch die Oxydation von Thiopyrin¹⁾ zu einem Thiopyrin-trioxyd²⁾, die am elegantesten mit 30-prozentigem Hydroperoxyd in saurer Lösung verläuft, gelingt durch Peressigsäure in wäßriger Lösung rasch und quantitativ.

140. Håkan Sandqvist: Ein neues Dibrom-phenanthren. Bromierung des Phenanthrens in Eisessig.

(Eingegangen am 8. Juni 1915.)

Von den 25 theoretisch möglichen Dibrom-phenanthrenen sind bisher nur vier sicher bekannt. Wird diesen das hier beschriebene neue vom Schmp. 123° zugesellt, so haben wir nun folgende fünf Dibrom-phenanthrene:

Schmp.	Stellung der Bromatome	Literatur ³⁾
113°	10	? Werner, A. 321, 331.
123°	10	? Sandqvist.
146°	10	3 oder 6 Schmidt, B. 35, 3571 [1902].
181—182°	10	9 » » 37, 4404 [1904].
199—200°	2	7 » » 40, 4562 [1907].

Der neue Körper wurde in den Rückständen nach Bromierung von Phenanthren in Eisessig aufgefunden. Die Analyse und der Umstand, daß er beim Reduzieren Phenanthren gab, bewiesen, daß ein Dibromphenanthren vorlag. Bei der Oxydation erhielt ich ein Monobromphenanthrenchinon, woraus erhellt, daß das eine Bromatom in der »Brücke« des Phenanthrenmoleküls stehen muß und somit die Stellung 9 oder 10 einnimmt. Das Monobromphenanthrenchinon schmilzt bei 233—234°, es ist jedoch nicht mit dem von Schmidt⁴⁾ beschriebenen 2-Monobromphenanthrenchinon vom Schmp. 233—234° identisch. Dieses gibt nämlich ein Monoxim vom Schmp. 163—164°⁵⁾, jenes ein Monoxim, das bei 213° unter Zersetzung schmilzt. Um völlig sicher zu sein, stellte ich auch das 2-Monobromchinon genau nach Schmidt dar. Das von mir dabei erhaltene Präparat schmolz bei 232—233°, Mischungen der beiden Chinone 20—30° niedriger. Die Farben der beiden Chinone sind auch verschieden. Das 2-Bromchinon ist orangerot, das neue Bromchinon ist goldgelb mit einem Stich ins Braune und sehr hohem Metallglanz.

¹⁾ A. Michaelis, A. 320, 1.

²⁾ l. c. S. 18.

³⁾ Weitere Literaturangaben findet man in den tabellarischen Übersichten der Phenanthrenderivate von Kunz (1902) und von Sandqvist (1913).

⁴⁾ B. 37, 3558 [1904]. ⁵⁾ Ebenda 3560.