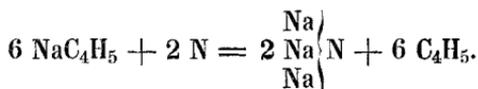


Ganz im Einklang mit unserer Auffassung würde also eine Reaction wie die folgende sein :



Die vorstehenden Untersuchungen sind in Prof. Bunsen's Laboratorium in Heidelberg ausgeführt worden.

Ueber die Bildung der Hyperoxyde organischer Säureradicale;

von *B. C. Brodie.*

Die Untersuchungen Gerhardt's haben die große Aehnlichkeit dargethan, welche zwischen den einbasischen organischen Säuren und den Protoxyden der Metalle statt hat. Das Chloracetyl entspricht einem Chlormetall, das s. g. Essigsäurehydrat und die wasserfreie Essigsäure entsprechen einem Oxydhydrat und einem wasserfreien Oxyd. Diesen Untersuchungen sind andere gefolgt, die in der stetigen Entwicklung dieser Ansichten ihren Ursprung hatten. Folgende Entdeckung erweitert und bestätigt diese Analogieen. Ich kann dieser Reihe von Verbindungen ein neues Glied hinzufügen, die Hyperoxyde organischer Säureradicale, die Verbindung in der Acetylreihe z. B., welche dem Wasserstoffhyperoxyd oder dem Baryumhyperoxyd entspricht. Von diesen merkwürdigen Verbindungen habe ich zwei dargestellt: das Benzoyl- und das Acetylhyperoxyd; aber das Verfahren, nach welchem dieselben erhalten wurden, ist ohne Zweifel

ausgedehnter Anwendung fähig, und wir können uns als im Besitz einer Klasse von Verbindungen betrachten, die ganz neu sind und deren Untersuchung unsere Kenntnisse wesentlich erweitern muß.

Diese Hyperoxyde werden dargestellt durch die Einwirkung der wasserfreien organischen Säure oder der entsprechenden Chlorverbindung auf Baryumhyperoxyd. Zuerst ist es nöthig, das letztere Hyperoxyd im reinen Zustande zu bereiten. Diefes erreicht man durch Ausfällen des in Salzsäure gelösten Baryumhyperoxyds mittelst Barytwassers und Trocknen des so erhaltenen Niederschlags im leeren Raum. Das in dieser Weise dargestellte Baryumhyperoxyd ist, bis auf eine Spur beigemengten kohlen sauren Salzes, ganz rein; dem äußeren Ansehen nach gleicht es der Magnesia.

Um *Benzoylhyperoxyd* darzustellen, werden äquivalente Mengen Chlorbenzoyl und Baryumhyperoxyd in Wasser gemischt; eine gegenseitige Zersetzung findet statt und eine Substanz bildet sich, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether folgende Resultate bei der Analyse ergab :

Kohlenstoff	69,23
Wasserstoff	4,10
Sauerstoff	26,67
	<hr/>
	100,00.

Die für Benzoylhyperoxyd sich berechnenden Zahlen sind :

C ₁₄	168	69,42
H ₁₀	10	4,13
O ₄	64	26,45
	<hr/>	
	242	100,00.

Diese Substanz enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als die wasserfreie Säure und (wenn wir die Formel auf ihren einfachsten Ausdruck zurückführen) 1 Atom Wasserstoff weniger als das Säurehydrat. Es ist die wasserfreie Benzoësäure

= $C_{14}H_{10}O_3$ und das Benzoylhyperoxyd = $C_{14}H_{10}O_4$, oder das Benzoësäurehydrat = $C_7H_6O_2$ und das Benzoylhyperoxyd = $C_7H_5O_2$, eben so wie Wasser = H_2O und Wasserstoffhyperoxyd = H_2O_2 oder = HO . — Das Benzoylhyperoxyd scheidet sich aus der Lösung in Aether in großen und glänzenden Krystallen aus. Wird es etwas über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, so zersetzt es sich unter schwacher Explosion und Entwicklung von Kohlensäure. Bei dem Kochen mit Kalilösung wird es zu Sauerstoff und Benzoësäure gespalten.

Acetylhyperoxyd wird durch Mischen äquivalenter Gewichtsmengen wasserfreier Essigsäure und Baryumhyperoxyd in wasserfreiem Aether dargestellt. Die Mischung, welche von Wärmeentwicklung begleitet ist, darf nur sehr allmähig vorgenommen werden. Nach dem Abfiltriren von dem sich bildenden essigsäuren Baryt wird der Aether bei niedriger Temperatur abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. Nach drei- oder viermaligem Behandeln mit Wasser hört dieses auf, sauer zu reagiren, und der Rückstand ist eine zähe Flüssigkeit, Acetylhyperoxyd. Diese Substanz besitzt folgende Eigenschaften. Sie schmeckt ungemain stechend; die kleinste Menge derselben brennt auf die Zunge gebracht wie Cayennepfeffer. Die Substanz in Wasser suspendirt entfärbt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich. Sie oxydirt Manganoxydul sofort höher, und wandelt das gelbe Blutlaugensalz zu rothem um. Wird das Acetylhyperoxyd mit Barytwasser übergossen, so bilden sich Baryumhyperoxyd und essigsaurer Baryt. Wird endlich auch nur Ein Tropfen des Acetylhyperoxyds auf einem Uhrglas erhitzt, so erfolgt eine laute Explosion, unter Zertrümmerung des Glases in seine kleinsten Theile.

Zur Analyse des Acetylhyperoxyds benutzte ich seine Zersetzung durch Barytwasser. Eine unbestimmte Menge

der Substanz wurde auf diese Art zersetzt, der bei Zersetzung des so entstandenen Baryumhyperoxyds mittelst Platinschwarz entwickelte Sauerstoff ermittelt, und die Menge des essigsäuren Baryts in Form des schwefelsäuren Salzes bestimmt. Das Resultat war so, wie wenn das Acetylhyperoxyd zu wasserfreier Essigsäure und Sauerstoff zerlegt würde, nämlich



Hiernach müßten für je 16 Theile entwickelten Sauerstoffs 2 Aeq. essigsäurer Baryt, entsprechend 1 Aeq. schwefelsäurem Baryt (SO_4Ba_2) gebildet werden. Es ist nun

$$\begin{array}{r} \text{SO}_4\text{Ba}_2 \quad \text{O} \\ 233,2 \quad : \quad 16 = 100 : 6,86. \end{array}$$

Bei dem Versuch wurden 1,776 Grm. schwefelsäurer Baryt erhalten und 0,1225 Sauerstoff entwickelt :

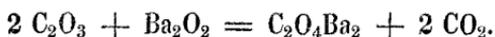
$$1,776 : 0,1225 = 100 : 6,89.$$

Ich habe die Untersuchung dieser Substanzen noch nicht weiter verfolgen können. Doch will ich noch hervorheben, daß das Acetylhyperoxyd die Elemente der Kohlensäure und des essigsäuren Methyls, und das Benzoylhyperoxyd die Elemente der Kohlensäure und des benzoësauren Phenyls enthält. Ich habe festgestellt, daß das Benzoylhyperoxyd bei vorsichtigem Erhitzen genau 1 Aeq. Kohlensäure verliert, aber die dabei sich bildende Substanz hat, obgleich isomer mit benzoësaurem Phenyl, nicht die Eigenschaften des letzteren. Sie ist ein gelbes Harz, löslich in Aether und in Alkalien, aus welcher letzteren Lösung sie durch Säuren gefällt wird.

Es läßt sich voraussehen, daß Hyperoxydhydrate existiren, welche zwischen den Hyperoxyden organischer Radicale und dem Wasserstoffhyperoxyd intermediär sind, in demselben Sinne wie die s. g. Hydrate organischer Säuren

zwischen den wasserfreien Säuren und dem Wasser intermediär sind. In der Benzoylreihe würde die derartige Verbindung isomer mit Salicylsäure sein. Doch sind meine Bemühungen, solche Verbindungen darzustellen, bis jetzt erfolglos geblieben; es ist auch zu erwägen, dafs wir für die Existenz eines Baryumhyperoxydhydrats, oder eines einem Protoxydhydrat entsprechenden Hyperoxydhydrats eines andern Metalls keinen Beweis haben. In der Aethylreihe ist der zweiatomige Alkohol von Wurtz ($C_2H_6O_2$) isomer mit dem Hyperoxydhydrat. Aber das wahre Aethylhyperoxydhydrat bleibt noch zu entdecken.

Natürlich wirft sich die Frage auf, welche Resultate sich wohl ergeben bei Anstellung ähnlicher Versuche mit den Chloriden und den Anhydriden der zweibasischen Säuren. Nun läfst sich die Kohlensäure als das Hyperoxyd der Oxalsäure betrachten; sie ist das constante Product bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf diesen Körper; und könnten wir das noch unbekannte Anhydrid der Oxalsäure darstellen, so würde es wohl, wie sich mit Grund voraussetzen läfst, sich mit Baryumhyperoxyd zu Oxalsäure und Kohlensäure zersetzen:



Ein ähnlicher Versuch mit wasserfreier Bernsteinsäure würde bernsteinsauren Baryt und eine der Kohlensäure homologe Substanz ergeben, auf deren Existenz auch noch andere Betrachtungen hinweisen. Es wäre vorzeitig, bei diesem Gegenstand zu verweilen; doch habe ich auch in dieser Richtung bereits einige Versuche angestellt.