jedoch ohne Erfolg. Wir trennten dann die Reaktionsprodukte durch Fraktionierung im Vakuum, wobei bis 115° (4 mm) flüssige Anteile übergingen, deren Natur wir noch nicht eingehender untersucht haben. Der feste Rückstand, etwas mehr als $^1/_3$ der gesamten Reaktionsprodukte, bestand aus dem salzsauren Salz des 2-Phenyl-pyrrolins, das in Äther praktisch unlöslich ist, also erst in der Wärme aus [γ-Chlor-*n*-propyl]-phenyl-ketimin entstanden sein konnte. Wir änderten infolgedessen bei einem zweiten Ansatz die Methode der Aufarbeitung dahin ab, daß wir den Äther-Rückstand $^1/_2$ Stde. bei 100° digerierten, die abgeschiedene Krystallmasse durch mehrmaliges Ausziehen mit Essigester von öligen Reaktionsprodukten befreiten und schließlich aus Essigester-Alkohol umkrystallisierten: Schmp. 206—207°; Gabriel und Colman geben für den Schmp. 210—212° unter Sintern ab 200° an.

Zur Gewinnung des freien 2-Phenyl-pyrrolins zerlegten wir das Salz mit Kalilauge, bliesen mit Dampf ab, sättigten das Destillat mit Pottasche und zogen erschöpfend mit Äther aus; $Sdp._{11}$ 118°; Erstarr.-Pkt. 45°, entsprechend den Angaben von Gabriel und Colman.

0.2234 g Sbst.: 0.6759 g CO_2, 0.1536 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N$ (145.09). Ber. C 82.71, H 7.64, N 9.66. Gef. C 82.53, H 7.69, N 9.42.

Ring-Spaltung: 0.4 g 2-Phenyl-pyrrolin haben wir nach der von Gabriel und Colman gegebenen Vorschrift mit Phthalsäure-anhydrid erhitzt. Aus der in wenig Alkohol aufgenommenen Schmelze krystallisierte γ-Phthalimido-propiophenon in glänzenden Nadeln vom Schmp. 131—132°, entsprechend der Literatur-Angabe, aus.

---

389. Alfred Rieche und Fritz Hitz: Über Monomethyl-hydroperoxyd. (III. Mitteil. über Alkylperoxyde[1]).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
Eingegangen am 21. August 1929.

Das Hydroperoxyd ist ein für den Ablauf biologischer Oxydationen und Reduktionen sehr wichtiger Körper. Wir wissen heute noch nicht sicher, in welcher Form es sich in der Zelle bildet und umsetzt. So nahe die Beziehungen der Alkylperoxyde zum Hydroperoxyd auch sind, ist es doch unwahrscheinlich, daß die Alkylperoxyde in der Natur eine Rolle spielen. Dagegen kommt den Oxyalkyl-peroxyden und da wohl besonders den Oxyalkyl-hydroperoxyden, wie sie aus den Aldehyden und Hydroperoxyd entstanden gedacht werden können, als Zwischenprodukten für den Ablauf biologischer Oxydationen vielleicht Bedeutung zu. Diese Monooxyalkyl-hydroperoxyde, R.CH(OH).OO.H, sind zwar noch nicht synthetisiert worden, treten aber nach der Anschauung Wielands[2]) wohl als Produkte halbseitiger Hydrolyse von Bis-oxyalkyl-peroxyden oder auch im ersten Augenblick des Zusammenfügens von Aldehyd und Hydroperoxyd intermediär auf. G. Woker[3]) glaubte dieses System H_2O_2 + Aldehyd

[1]) I. und II. Mitteil.: A. Rieche, B. **61**, 951 [1928], **62**, 218 [1929]; IV. Mitteil.: E. Lederle und A. Rieche, erscheint in einem der nächsten Berichte-Hefte; siehe auch Ztschr. angew. Chem. **42**, 814 [1929].

[2]) H. Wieland und A. Wingler, A. **431**, 301 [1923], u. zw. S. 310.

[3]) B. **49**, 2311 [1916], **50**, 1223 [1917]; daselbst weitere Literatur.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

als Modell für die Peroxydase ansehen zu können, wenn auch seine Leistungsfähigkeit gerade in den typischen Reaktionen weit hinter der Peroxydase zurückbleibt. Es sei hier erwähnt, daß es neuerdings dem einen von uns gelungen ist, den Typ des Mono-oxyalkyl-peroxyds, allerdings in Form seines „Alkylesters", nämlich als Monooxy-dialkylperoxyd, R.CH(OH).OO.R, festzuhalten.

Es steht unseres Erachtens noch nicht fest, daß das „biologische" Hydroperoxyd wirklich strukturell ganz identisch ist mit dem, was man sich sonst unter Wasserstoffsuperoxyd vorstellt. Lederle und Rieche[1]) fanden zwar bei ihrer optischen Untersuchung des Hydroperoxyds und der Alkylperoxyde keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen zweier Formen, doch ist damit nicht bewiesen, daß nicht in der Zelle und unter dem Einfluß enzymatischer Stoffe Bedingungen für die Bildung einer anderen, besonders aktiven Form gegeben sind. Einen Fingerzeig in dieser Richtung geben Willstätter und Weber[4]) bei ihren Arbeiten über Peroxydase. Aus eigentümlichen Hemmungs-Erscheinungen bei der Peroxydase-Wirkung glauben sie auf das Vorliegen einer biologisch aktiven und einer inaktiven Form des Hydroperoxyds schließen zu können. Diese Versuche mit Monoalkylperoxyden zu unternehmen, dürfte besonders reizvoll sein.

Auch ist bekannt, daß sich H_2O_2 nicht nur durch kathodische Reduktion von O_2, sondern auch durch anodische Oxydation von H_2O bilden kann[5]). Es sollte da eigentlich in beiden Fällen nicht dasselbe entstehen. Durch Einwirkung von Röntgen-Strahlen auf $H_2O + O_2$ stellte O. Risse[6]) die Bildung von H_2O_2 fest. Bei der Röntgen-Photolyse entstand neben O_2 auch H_2!

Die Darstellung und Erforschung der einfachen Alkylperoxyde dürfte einen Beitrag zur Klärung mancher wichtigen Frage liefern können. Über das einfachste Dialkylperoxyd, das Dimethylperoxyd, $CH_3.OO.CH_3$, und auch das Methyl-äthyl-peroxyd, $C_2H_5.OO.CH_3$, wurde schon früher berichtet[1]). Nunmehr ist auch die Darstellung des einfachsten Monoalkyl-peroxyds, des Monomethyl-hydroperoxyds, $CH_3.OO.H$, geglückt. Auch die Reinheit und Darstellung des Monoäthyl-hydroperoxyds von Baeyer und Villiger[7]) ist verbessert worden.

Baeyer und Villiger[7]) erwähnen kurz einen Versuch zur Gewinnung des Methyl-hydroperoxyds, der nicht weiter fortgeführt wurde. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Hydroperoxyd in alkalischer Lösung gewannen sie eine peroxydische Lösung, die scheinbar Methylhydroperoxyd enthielt; denn beim Eindampfen mit Bariumhydroxyd hinterblieb ein salz-artiger Rückstand, der, in trocknem Zustand mit dem Spatel berührt, heftig detonierte. Wegen der offenbar großen Empfindlichkeit der Salze des Methyl-hydroperoxyds zogen wir es vor, die Darstellung und Reinigung der freien Verbindung zu unternehmen.

Durch Einwirkung einer entsprechenden Menge Kalilauge auf 10-proz. Hydroperoxyd mit Dimethylsulfat und Destillation der angesäuerten Lösung erhält man eine verdünnte Lösung von Methyl-hydroperoxyd. Diese ist durch fraktionierte Destillation zwar weiter zu reinigen, jedoch

[4]) A. **449**, 175 [1926].

[5]) Riesenfeld u. Beinhold, B. **42**, 2977 [1909]; Richarz, Ztschr. anorgan. Chem. **78**, 269. [6]) Ztschr. physikal. Chem. A **140**, 133; C. **1928**, II 14.

[7]) B. **34**, 738 [1901].

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

läßt sich weder durch häufige Destillation, noch durch Ausfrieren oder Aussalzen eine einigermaßen ausreichende Konzentrierung erzielen. Erfolg hatten wir erst, als wir das wäßrige Destillat ausätherten, die Äther-Lösung vorsichtig verdampften und den Rückstand wiederholt im Vakuum fraktionierten. Wegen der großen Löslichkeit des Peroxyds in Wasser muß sehr oft ausgeäthert werden; viel zweckmäßiger ist es, einen Flüssigkeits-Extraktionsapparat zu benutzen. Besondere Schwierigkeiten macht es, die letzten Anteile Wasser zu entfernen, die außerordentlich zäh festgehalten werden und nur durch längeres Behandeln mit wasser-freiem Kupfersulfat und Destillation über Natriumsulfat entfernt werden können. So wird dann schließlich die reine, wasser-freie Verbindung erhalten. Diese Methode führt auch bei der Darstellung und Reinigung des Äthyl-hydroperoxyds weiter als bisher.

Monomethyl-hydroperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die im Vakuum unter geringer Zersetzung siedet, und zwar bei 38—40° und 65 mm. Seine Dichte ist fast gleich der des Wassers: $d_4^{15} = 0.9967$. Es riecht außerordentlich stechend und greift die Atmungsorgane an. Auf die Haut gebracht, veranlassen Spuren eine Entzündung, größere Mengen verursachen tiefe Brandwunden, die schwer heilen. Organische Stoffe werden zerstört, auch von den Dämpfen; ebenso wird Quecksilber durch die Dämpfe angegriffen.

Methyl-hydroperoxyd explodiert beim Erhitzen sehr heftig. Ein kleiner Tropfen, im Reagensglas erhitzt, zersplittert dieses unter lautem Knall. Bei höherer Temperatur ist es auch sehr stoß-empfindlich. Es kann beim Umgehen mit der Substanz, besonders mit größeren Mengen, gar nicht genug Vorsicht empfohlen werden, da irgendwelche, nicht sicher vorhersehbare Ursachen zur Explosion führen können. Man vermeide scharfkantige Oberflächen und Metalle, z. B. Platin, besonders wenn man gezwungen ist, die Verbindung zu erwärmen. Eine 50-proz. wäßrige Lösung, mit Platinmohr erwärmt, detoniert noch kräftig. Auch sollten Erschütterungen der erwärmten Substanz vermieden werden. Wir haben Mengen von etwa 50 g gehandhabt und sogar wiederholt destilliert, ohne daß dabei jemals ein Unglücksfall eingetreten wäre. Beim explosiven Zerfall tritt Formaldehyd auf. Gibt man zu einem Tropfen Peroxyd einen Tropfen konz. Schwefelsäure, so erfolgt glatt Lösung. Der Geruch des Peroxyds ist noch vorhanden, beim Verdünnen mit Wasser auch die Reaktion gegen HJ. Ein Tropfen Quecksilber, zur Substanz gebracht, führt nicht zur Explosion. Mit Platinmohr tritt sofort Gasentwicklung auf. Mit Phosphorpentoxyd tritt augenblicklich Explosion ein.

Methyl-hydroperoxyd ist mischbar mit Wasser, Äther und Alkohol. Leicht löslich ist es in Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Petroläther.

Die Verbindung gibt die typischen Peroxyd-Reaktionen. Aus angesäuerter Jodkalium-Lösung wird Jod freigemacht, Titantrichlorid wird in saurer Lösung zu Titantetrachlorid oxydiert. Wäßrige Hydrochinon-Lösung wird braun gefärbt, und bald erfolgt kräftige Abscheidung von Chinhydron. Hydrochinon in ätherischer Lösung wird jedoch nicht verändert. Schweflige Säure wird nur wenig in Schwefelsäure übergeführt, dagegen tritt eine andere merkwürdige Reaktion ein: Beim Zusammenwirken von Methylhydroperoxyd mit schwefliger Säure tritt Gasentwicklung auf. Das entstehende Gas enthält Ozon.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Die Oxydations-Wirkungen des Methyl-hydroperoxyds übertreffen war die der Dialkylperoxyde, doch stehen sie hinter denen des Hydroperoxyds veit zurück. So ist die Reaktion gegen Jodwasserstoff erst nach einigen tunden zu Ende; auch dann führt die Reaktion nicht quantitativ zu Methyl-lkohol. Dasselbe gilt übrigens auch für Äthyl-hydroperoxyd. Mit Titan-ichlorid reagiert es zwar schnell, doch auch nicht nur in einer Richtung. räparate, die nach der Analyse rein sein mußten, ergaben nie über 85% es aktiven Sauerstoffs nach beiden Methoden. Da auch die Wirkung gegen hweflige Säure unvollständig ist, haben wir noch keine einfache Methode ır Bestimmung des Reinheitsgrades. Die unvollständige Wirkung gegen eduktionsmittel wird leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, wie weiter nten ausführlicher dargelegt wird, daß Methyl-hydroperoxyd nicht nur als Vasserstoff-Akzeptor, sondern auch als Wasserstoff-Donator wirken kann. it Oxydations-Methoden machten wir bessere Erfahrungen. Saure aliumpermanganat-Lösung wirkt nicht ein. Die Reaktion mit kalter alkaischer Permanganat-Lösung bleibt zunächst stehen, wenn zwei Wasser-offatome wegoxydiert sind. Bei 1-stdg. Erwärmen im Wasserbade mit ark alkalischer Permanganat-Lösung wird das gesamte Peroxyd zu CO_2 ıydiert. Das unverbrauchte Permanganat kann dann zurücktitriert werden. äheres über die Methoden findet sich im Versuchs-Teil. Allerdings dürfen, enn man richtige Resultate erhalten will, keine anderen oxydablen Stoffe rhanden sein. Bei einem sorgfältig fraktionierten Peroxyd kommt fast ır Wasser und vielleicht etwas Äther, der auch ziemlich fest gehalten wird, s Verunreinigung in Betracht. Ameisensäure und Formaldehyd sind im schen Peroxyd nur in Spuren vorhanden.

Als sicherstes Kriterium für die Reinheit bleibt bisher nur die Analyse. ieselbe wurde wie bei den Dialkylperoxyden durch Verdunsten aus einem -Rohr im Stickstoffstrom in das Verbrennungsrohr vorgenommen. Nach r schon erwähnten sorgfältigen Trocknung und wiederholter Fraktionierung nnten Präparate erhalten werden, die gut stimmende Analysen lieferten. t diesen wurden auch die physikalischen Konstanten bestimmt.

In einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Methyl-hydroperoxyd löst h krystallisiertes Bariumhydroxyd oder auch Calciumhydroxyd ielend auf. Es bilden sich die Salze, welche sehr leicht löslich in Wasser ıd und durch Eindunsten bei möglichst tiefer Temperatur erhalten werden nnen (größte Vorsicht!).

Molekulargewicht: Kryoskopische Bestimmungen in Benzol fielen ts zu hoch aus. Methyl-hydroperoxyd ist eine Verbindung, die zweifellos ırk assoziiert ist. Daher wurden denn auch in Wasser gut stimmende erte erhalten. Diäthylperoxyd ergab in Benzol das normale Molekular-wicht.

Die Molekularrefraktion der Verbindung liegt, wie bei den anderen kylperoxyden, wesentlich höher, als sich unter Anwendung der Inkremente Äther-Sauerstoff berechnen würde. Es errechnet sich eine Exaltation n 0.63. Bei der Berechnung der Molekularrefraktion unter Verwendung r Inkremente für CH_3, 1 Äther-Sauerstoff und 1 Hydroxylgruppe würde Exaltation 0.74 betragen. Somit reiht sich die Molekularrefraktion Verbindung zwischen Hydroperoxyd und den Dialkylperoxyden ein.

	d_4^{15}	n_D	$n_{H\alpha}$	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$	MRN_{α_D}
$CH_3.OO.H$:	0.9967	1.36408	1.36229	1.36846	1.37206	10.74
		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		
		0.16		0.26		

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Methyl-hydroperoxyd ist einige Wochen fast unverändert haltbar. Es ließ sich auch unter gewöhnlichem Druck im Ölbade von etwa 120° destillieren und ging dabei zwischen 90° und 100° über. Dabei wurde jedoch ein großer Teil zersetzt, so daß das Destillat nicht über 40-proz. war. Der Rückstand explodierte dann bei einer Badtemperatur von etwa 130°. Aus schwach saurer, verdünnter, wäßriger Lösung läßt sich das Peroxyd zum größten Teil unzersetzt mit dem Wasserdampf übertreiben. Sehr unbeständig ist es aber in alkalischer Lösung.

Der Zerfall in alkalischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung.

Wird eine alkalische Lösung des Äthyl-hydroperoxyds erwärmt, so beginnt bei etwa 70° plötzlich eine heftige Gasentwicklung. Dabei ist es gleichgültig, ob Kali- oder Natronlauge oder auch Bariumhydroxyd verwendet wird. Auch in alkoholischer Lösung erfolgt die Zersetzung. Wie die Gasanalyse ergab, ist das entstehende Gas fast reiner Wasserstoff. Derselbe enthält nur geringe Mengen Sauerstoff. Im Höchstfalle wurden $^2/_3$ Atome Wasserstoff für 1 Molekül zersetztes Peroxyd gefunden. Wie die präparative Aufarbeitung ergab, hinterbleibt im Rückstand in erster Linie Formiat. Daneben läßt sich auch Methylalkohol nachweisen. Der Zerfall erfolgt also rein schematisch nach:

$$CH_3.OO.H \rightarrow H.COOH + H_2.$$

Es ist zunächst überraschend, daß aus einem Peroxyd unter Abspaltung von Wasserstoff und Wanderung eines Sauerstoffatoms an den Kohlenstoff Carboxyl gebildet wird. Man sollte eher erwarten, daß der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser zusammentritt und Formaldehyd entsteht:

$$1)\ CH_3.OO.H \rightarrow H.CHO + H_2O.$$

Es ist bisher erst ein einziger Fall bekannt, bei dem aus einem Peroxyd beim Zerfall so glatt Wasserstoff entsteht, nämlich beim Zusammenwirken von Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali, bei der bekannten Formaldehyd-Bestimmung nach Blank und Finkenbeiner[8]). H. Wieland klärte dann mit H. Wingler[2]) diese eigenartige Reaktion als Zerfallsreaktion des Bis-oxymethyl-peroxyds auf:

$$\begin{array}{c|c} H & H \\ HO.\dot{C}.O & O.\dot{C}.OH \\ \dot{H} & \dot{H} \end{array} \rightarrow 2H.COOH + H_2.$$

Beim Zerfall des Methyl-hydroperoxyds drängt sich der Gedanke auf, daß möglicherweise hier kein direkter Zerfall unter der erwähnten Wanderung des Sauerstoffatoms stattfindet, sondern, daß in einer Kette von Reaktionen, vielleicht über ein ähnliches Zwischenprodukt wie im Falle des $H_2O_2 + 2H.CHO$, die Zerlegung erfolgt. Dabei könnte als Zwischenprodukt an das Monooxy-dimethylperoxyd, $CH_3.OO.CH_2.OH$, gedacht werden. Dann sollte Zusatz von Formaldehyd eine Beschleunigung der Zersetzung herbeiführen. In der Tat erfährt der Zerfall durch Formaldehyd eine sehr starke Beschleunigung. Während sonst längeres Kochen mit Alkalien nötig ist, tritt, wenn dem Peroxyd vorher ein Molekül Formaldehyd zugesetzt wurde, die Reaktion nach wenigen Sekunden ein, um

[8]) B. **31**, 2979 [1898].

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

sich unter Selbsterwärmung zu großer Heftigkeit zu steigern und schnell zu Ende zu gehen. Wie die Gasanalyse ergab, entsteht auch hier ausschließlich Wasserstoff als Gas. Es ist damit wohl genügend bewiesen, daß der Zerfall des Methyl-hydroperoxyds über das Monooxy-dimethylperoxyd als Zwischenstufe verläuft. Dieses entsteht, indem zunächst ein Teil des $CH_3.OO.H$ nach 1 in Formaldehyd und Wasser zerfällt und dann der Formaldehyd sich mit einem weiteren Molekül Methyl-hydroperoxyd zusammenlagert: $CH_3.OO.H + H.CHO \rightarrow CH_3.OO.CH_2.OH$.

Wie zersetzt sich nun das Anlagerungsprodukt weiter, und wie kommt es zur Bildung von Methylalkohol? Da bestehen mehrere Möglichkeiten: Zunächst könnte man an einen hydrolytischen Zerfall des Oxy-dimethylperoxyds in Methylalkohol, Ameisensäure und Wasser denken:

$$\begin{matrix} CH_3 & .OO.CH_2.OH \\ OH & \vdots H \end{matrix} \rightarrow CH_3.OH + H.COOH + H_2O;$$

auch wäre ein direkter Zerfall in Ameisensäure und Methylalkohol denkbar[9]):

$$\begin{matrix} & & H \\ CH_3.O & O & .C.OH. \\ & & H \end{matrix}$$

Diese Reaktionen, bei denen kein Wasserstoff entstehen kann, verlaufen wenn sie überhaupt auftreten, nur in untergeordnetem Maße. Es entspricht beim Zerfall von $CH_3.OO.H$ einem Atom H immer ein Molekül Ameisensäure. Dabei bildet sich etwa ein halbes Molekül Methylalkohol. Zunächst wird man annehmen, daß der Methylalkohol durch Reduktion von $CH_3.OO.H$ entsteht. Um die gefundene Menge Methylalkohol aus $CH_3.OO.H$ zu bilden, wäre aber fast der gesamte Wasserstoff nötig, der in der Reaktion gebildet wird.

Auch könnte der Zerfall durch Abspaltung eines Moleküls H_2 aus dem Oxy-dimethylperoxyd eingeleitet werden:

$$\begin{matrix} H & & H \\ H_2C.O & O & .C.OH. \\ & & H \end{matrix}$$

Dabei entstünden Ameisensäure und Formaldehyd. Durch Hydrierung eines Teils des Formaldehyds würde Methylalkohol entstehen. Dann könnte sich aber auch nicht so viel Wasserstoff abscheiden, wie gefunden wird. Außerdem würde sich der Wasserstoff molekular abspalten und könnte nicht hydrierend wirken. Oder ein Teil des Formaldehyds bildet durch Cannizzarosche Reaktion Methylalkohol. Dagegen spricht, wie später gezeigt wird, der Zerfall des Äthyl-hydroperoxyds. Das wichtigste Argument gegen einen solchen Zerfall analog dem Bis-oxymethyl-peroxyd Wielands ist, daß der Wasserstoff aus dem Oxy-dimethylperoxyd nicht molekular, sondern atomar abgespalten wird (siehe die Versuche mit Methylenblau usw.).

---

[9]) Diese Reaktionen erinnern an die von Wieland, l. c., S. 310, beobachtete „Nebenreaktion" beim Zerfall von Bis-oxymethyl-peroxyd in Ameisensäure und Formaldehyd ohne Wasserstoff-Entwicklung: $HO.CH_2.OO.CH_2.OH \rightarrow CHO.OH + CH_2O + H_2O$.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Folgendes Reaktionsschema erklärt unserer Ansicht nach unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse den Zerfall von $CH_3.OO.H$ am besten:

A) $2\,CH_3.OO.H \rightarrow 2\,H.CHO + 2\,H_2O$,
B) $2\,CH_3.OO.H + 2\,H.CHO \rightarrow 2\,CH_3.OO.CH_2.OH$,
C) $2\,CH_3.OO.CH_2.OH \rightarrow 2\,CH_3O\text{-} + 2\,H.COOH + 2\,H$,
D) $2\,CH_3O\text{-} \rightarrow CH_3.OH + H.CHO \xrightarrow{+\,CH_3.OO.H} CH_3.OO.CH_2.OH$
(zersetzt sich wieder nach Reakt. C).

Die Reaktionen C und D möchten wir rein schematisch aufgefaßt wissen. Die Annahme, daß Monooxy-dimethylperoxyd an der Peroxyd-Brücke auseinanderreißt, und die Umwandlung über die Bruchstücke I) CH_3O- und II) $-O.CH_2.OH$ scheint uns den weiteren Verlauf nach D am besten zu erklären. Dabei könnte aus dem Methoxyl I auch Dimethylperoxyd werden. Dieses entsteht jedoch nicht bei der Reaktion. II könnte sich zum Bis-oxymethyl-peroxyd polymerisieren, und die Reaktion würde damit in die von Wieland einmünden. Das ist aber nicht der Fall; denn dann müßte ja molekularer Wasserstoff entstehen. Wieland lehnt für das Bis-oxymethyl-peroxyd eine vorherige Dissoziation in Radikale ab. Auch in unserem Falle werden sie im Augenblick des Entstehens unter dem Einfluß des Alkalis sich sofort weiter umsetzen. II bildet, ohne sich zu polymerisieren, unter Abspaltung eines H-Atoms Formiat, während sich das Methoxyl I sofort disproportionieren wird zu Methylalkohol und Formaldehyd. Solche Disproportionierung ist für Radikale mit 1-wertigem Sauerstoff einwandfrei nachgewiesen[10]). Der bei der Disproportionierung nach D auftretende Formaldehyd kann natürlich auch unter dem Einfluß des Alkalis eine Cannizzarosche Reaktion erleiden und seinerseits nochmal Ameisensäure und Methylalkohol geben. Daß dies wenigstens zum gewissen Teil eintreten kann, geht aus den folgenden Versuchen mit Äthyl-hydroperoxyd hervor, ebenso auch, daß der Methylalkohol wirklich aus der $CH_3.OO$-Hälfte des Moleküls stammt und nicht etwa durch Cannizzarosche Reaktion aus Formaldehyd gebildet worden ist.

Der Zerfall von Monoäthyl-hydroperoxyd in alkalischer Lösung.

Auch Äthyl-hydroperoxyd zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien. Dabei entsteht jedoch nur sehr wenig Wasserstoff, wie das auch nicht anders zu erwarten ist. Gibt man jedoch zu 1 Mol. Äthyl-hydroperoxyd 1 Mol. Formaldehyd und fügt Alkali hinzu, so erfolgt in konzentrierter Lösung unter heftiger Erwärmung fast explosions-artiger Zerfall. Auch hierbei wird Wasserstoff entwickelt, so daß man auf den gleichen Reaktionsverlauf wie beim Methyl-hydroperoxyd schließen kann:

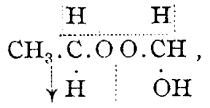
$$2\,C_2H_5.OO.CH_2.OH \rightarrow 2\,C_2H_5O\text{-} + 2\,H.COOH + 2\,H,$$
$$2\,C_2H_5O\text{-} \rightarrow C_2H_5.OH + CH_3.CHO.$$

Auch hier wollen wir analog dem oben angeführten Schema das Radikal Äthoxyl als labile Zwischenstufe annehmen, das dann sofort zu Äthylalkohol und Acetaldehyd disproportioniert wird. In der Tat läßt sich aus der alkalischen Flüssigkeit ungefähr die erwartete Menge Äthylalkohol herausdestillieren. Die $C_2H_5.OH$-Menge ist sogar etwas größer, als sich nach

[10]) Pummerer und Rieche, B. **59**, 2164 [1926].

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

em Schema berechnen würde. Bei der Zersetzung von $C_2H_5.OO.H + CH_2O$ cheint doch nebenher eine Hydrierung von Peroxyd zu Äthylalkohol zu verlaufen. Daß Acetaldehyd entsteht, geht aus der starken Braunfärbung er Lösung hervor, da derselbe unter den Bedingungen der Reaktion verharzt. Der Rest des Acetaldehyds kann nun nach Cannizzaro $C_2H_5.OH$ nd $CH_3.COOH$ bilden. Geringe Mengen Essigsäure entstehen tatsächlich n Schoße der Reaktion. Dieselben könnten natürlich auch durch Anlagerung es Acetaldehyds an unverändertes $C_2H_5.OO.H$ und weiteren Zerfall des nlagerungsproduktes unter Bildung von Essigsäure entstanden sein. Die ersetzung des Äthyl-hydroperoxyds in Gegenwart von Formaldehyd beätigt also die für den Zerfall von Methyl-hydroperoxyd gegebene Reaktionsleichung. Hier kommt sogar noch deutlicher zum Ausdruck, daß der Zerfall icht so vor sich gehen kann:



würde nach Cannizzaro
$C_2H_5.OH + CH_3.COOH$
geben bzw. verharzen,

enn es müßte dann dem Äthylalkohol die äquivalente Menge Essigsäure gegenüberstehen. Soviel Essigsäure wird aber bei weitem nicht gebildet. arum halten wir den Ablauf von der in C und D schematisch dargestellten orm für sehr wahrscheinlich.

Nach dem Reaktionsschema sollten aus 6 Mol. $CH_3.OO.H$ entstehen: Mol. $CH_3.OH$, 2 Mol. H_2, 4 Mol. H.COOH. Aus 200 mg also: 44 mg $H_3.OH$, 2.8 mg H, 127 mg H.COOH. Erhalten wurden als beste Ausbeuten mg $CH_3.OH$, 2.4 mg H, 100 mg H.COOH. Ausführlichere Angaben über nzelne Versuche und die analytischen Methoden finden sich im Versuchsil.

Der primäre Zerfall nach A in H.CHO und H_2O geht langsam vor sich. Hierzu Wärme, sogar längeres Kochen nötig, um den Zerfall vollständig zu machen. Scheinr ist dies auch beim explosiven Zerfall Hauptreaktion. A kann auch gehemmt werden. wurde nach $^1/_2$-stdg. Kochen mit $Ba(OH)_2$, dem Ferrosulfat zugesetzt wurde, nur Hälfte der erwarteten Gasmenge gebildet. Die Gesamtreaktion kann durch den satz von Stoffen mit großer Oberfläche, wie Tonscherben, stark beschleunigt werden. nem unvollständigen Zerfall, z. B. bei Alkalimangel, entspricht stets eine entsprechende nge unverändertes Peroxyd. Die Anlagerung von Formaldehyd nach B an $CH_3.OO.H$ ht ziemlich schnell vor sich. Dennoch ist ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsschwindigkeit mit Alkali zu bemerken zwischen einer Methyl-hydroperoxyd-Lösung, einige Minuten mit Formaldehyd gestanden hat, und einer frisch bereiteten. Im ten Fall setzt die Wasserstoff-Entwicklung sofort ein, in anderem Falle erst nach igen Sekunden.

Der Zerfall durch Platinmohr.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Methyl-hydroperoxyd mit Platinohr, so tritt schon bei Zimmer-Temperatur starke Gasentwicklung auf. im Erwärmen wird diese heftiger. Bei etwa 50° erhält man einen gleichäßigen Gasstrom. Der Rückstand zeigt keine Peroxyd-Reaktion mehr. as Gas besteht aus Kohlendioxyd; Wasserstoff ist nicht darin enthalten. ormaldehyd entsteht nur wenig, doch ist Methylalkohol in größerer

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Menge nachzuweisen. Auch entsteht etwas Ameisensäure. Hauptprodukte der Reaktion sind Methylalkohol und Kohlendioxyd. Es wurden z. B. aus 300 mg Substanz 114 mg Methylalkohol, 60 mg CO_2, 10 mg Formaldehyd, 5 mg Ameisensäure erhalten.

Es liegt hier zweifellos eine Dehydrierung des Peroxyds vor. Das Peroxyd könnte durch Platin direkt dehydriert werden über Ameisensäure bis zum Kohlendioxyd. Dabei wird der Wasserstoff in bekannter Weise aktiviert, und er hydriert dann noch unangegriffenes Peroxyd zu Methylalkohol. Das Auftreten von Formaldehyd läßt aber auch an das für die Alkali-Zersetzung gegebene Reaktionsschema denken, wonach erst aus $CH_3.OO.H$ nach A Formaldehyd und Wasser, dann nach B Oxy-dimethylperoxyd entsteht. Dieses wird dann dehydriert und der Wasserstoff durch Pt gleich auf unverändertes Methyl-hydroperoxyd oder irgendwelche Zwischenprodukte des Zerfalls übertragen. Hierbei können prinzipiell derart viele Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen stattfinden, daß eine Erörterung derselben zu weit führen würde.

Reaktionen mit Wasserstoff-Acceptoren.

Vorausgesetzt, daß das oben diskutierte Schema richtig ist, sollte der Wasserstoff beim Zerfall des Methyl-hydroperoxyds wie des Monooxydimethylperoxyds als atomarer abgespalten werden und somit auch Methylenblau entfärben. In der Tat wird Methylenblau unter den Bedingungen, wo Wasserstoff gebildet wird, also im Falle des Methyl-hydroperoxyds beim Erwärmen mit Alkali und bei Zugabe von Formaldehyd, schon in der Kälte prompt entfärbt: Wir haben hier ein prinzipiell anderes Verhalten als beim Zerfall des Bis-oxymethyl-peroxyds, wo Wieland annimmt, daß der Wasserstoff als Molekül abgespalten wird, weil Methylenblau im Schoß der Zerfallsreaktion nicht entfärbt wird. Wieland sieht in dem Bestreben der beiden austretenden Wasserstoffatome, sich zum Molekül H_2 zu vereinigen, die Triebkraft zur Zerfalls-Reaktion, ein Vorgang, der erfolgt, ehe die H-Atome das molekulare Kraftfeld verlassen haben.

Wir erblicken in dem Verhalten gegen Methylenblau eine wichtige Stütze für unsere Zerfalls-Gleichung. Auch das System $C_2H_5.OO.H + H.CHO$ entfärbt Methylenblau prompt, wie das auch zu erwarten ist.

Auf der Suche nach einem weiteren Reagens, das ermöglichte, den Unterschied in der Reaktions-Fähigkeit des aus Bis-oxymethyl-peroxyd einerseits und aus Oxy-methylperoxyd andererseits entbundenen Wasserstoffs sichtbar zu machen, wurde das 4.4'-Chinon des Binaphthylendioxyds als recht geeignet gefunden. Das Chinon ist ein brauner Küpenfarbstoff, dessen Küpe gelb ist. Mit Methyl-hydroperoxyd und auch Äthylhydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali konnte der Farbstoff regelrecht verküpt werden. Indigo und Anthrachinon werden von $CH_3.OO.H$ und H.CHO nicht reduziert, Anthrachinon wohl aber von Äthyl-hydroperoxyd und Formaldehyd und Alkali. Von Methyl-hydroperoxyd allein in Alkali wird Binaphthylendioxyd-chinon nicht reduziert. Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß der Zerfall nach A in Formaldehyd und Wasser sehr langsam erfolgt, der Zerfall nach C unter Abspaltung von Wasserstoff dagegen schnell. Dadurch kann bei der Zersetzung von $CH_3.OO.H$ ohne Formaldehyd-Zusatz immer nur eine ganz geringe Konzentration von H-Atomen bestehen. Ist von vornherein Formaldehyd zugegen, dann

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

entsteht infolge des raschen Zerfalls von Oxy-dimethylperoxyd ein hoher Wasserstoff-Druck. Es ist also ein deutlicher Unterschied im Reduktions-Potential zu bemerken. $C_2H_5.OO.H + H.CHO$ scheint die stärkste Wirkung zu haben. Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali wurden ebenfalls mit diesen Wasserstoff-Acceptoren geprüft. Dabei erfolgt nicht die geringste Bindung von Wasserstoff.

Reaktionen mit Leuko-methylenblau und Benzidin.

Während das System $CH_3.OO.H + H.CHO$ unter den Bedingungen des Zerfalls als Wasserstoff-Donator wirken kann, betätigt es sich auch unter anderen Bedingungen als Wasserstoff-Acceptor. In ganz schwach alkalischer Lösung bei Zimmer-Temperatur wird Leuko-methylenblau durch $CH_3.OO.H$ ohne und mit Formaldehyd sofort gefärbt. Eine Aktivierung dieser Reaktion durch Formaldehyd findet jedoch nicht statt. Ebenso verhält sich Äthyl-hydroperoxyd. Auch hier ist keine Aktivierung der Reaktion durch Formaldehyd zu bemerken. In alkalischer Lösung übt Formaldehyd auf die dehydrierende Wirkung von Äthyl-hydroperoxyd sogar eine deutliche Hemmung aus.

Bei der Einwirkung von Methyl-hydroperoxyd auf salzsaures Benzidin ließen sich ähnliche Beobachtungen machen wie beim System $H_2O_2 + 2H.CHO$, die seinerzeit G. Woker[3]) veranlaßten, dieses als Modell für die Peroxydase zu betrachten. Methyl-hydroperoxyd allein bläut salzsaure Benzidin-Lösung nicht. Wird es jedoch mit Formaldehyd versetzt und die Mischung frisch verwendet, so ist eine deutliche Bläuung zu beobachten. Nach einigem Stehen wird die Peroxyd-Formaldehyd-Mischung unwirksam gegen Benzidin. Es ist also nötig, daß $CH_3.OO.H + H.CHO$ sich noch nicht zu $CH_3.OO.CH_2.OH$ verbunden haben, wenn eine Oxydation stattfinden soll. Die Anlagerung braucht, wie vorher schon dargelegt wurde, gewisse Zeit. Andererseits ist aber die Gegenwart von Formaldehyd nötig, damit überhaupt Oxydation stattfinden kann. Entweder das Peroxyd oder der Formaldehyd müssen sich wohl in einer aktiven Zwischenstufe befinden, damit letzterer seine gleichsam „enzymatische" Aufgabe erfüllen kann. Da $C_2H_5.OO.H$ weder ohne, noch mit Formaldehyd frisch oder nach längerem Stehen salzsaures Benzidin bläut, könnte man auf den Gedanken kommen, daß es des Vorhandenseins einer aktiven Form des Methyl-hydroperoxyds bedarf, um mit Formaldehyd zusammen auf Benzidin wirksam zu sein. Bei vorheriger längerer Behandlung mit Formaldehyd wird diese vielleicht völlig in eine nicht aktive verwandelt. Jedenfalls kann man unseres Erachtens beim System $CH_3.OO.H + H.CHO$ diesen Unterschied in der Wirksamkeit frischer und älterer Peroxyd-Aldehyd-Mischungen nicht in gleicher Weise erklären, wie das für das System $H_2O_2 + 2H.CHO$ geschehen ist[11]), indem $HO.CH_2.OO.CH_2.OH$ nicht wirksam, $HO.CH_2.OO.H$ dagegen wirksam sein soll. Es besteht vielleicht auch hier die Möglichkeit, daß eine zunächst aktive Form des Hydroperoxyds durch längere Einwirkung von Formaldehyd inaktiv wird. Schließlich könnten sich auch Peroxyd und Formaldehyd zu einer labilen Additionsverbindung zusammenlagern, für die uns allerdings die Formulierungs-Möglichkeit fehlt. Es besteht jedenfalls die Tatsache, daß im Monooxy-dimethylperoxyd ein System vorliegt, das je nach den Bedingungen dehydrierend wirken oder dehydriert werden kann.

Zur Frage der Dehydrierung von Methyl-hydroperoxyd.

Von verschiedener Seite ist nachgewiesen worden, daß dehydrierende Mittel, wie Ferricyankalium, aus Formaldehyd Wasserstoff entbinden können. Am ausgeprägtesten ist die elektrolytische Zersetzung alkalischer Aldehyd-Lösungen unter Entwicklung von Wasserstoff. Reagieren dürfte

[11]) G. Woker l. c.; Wieland, A. **431**, 306.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Aldehyd-Hydrat, Reaktionsprodukt ist Ameisensäure und Wasserstoff. Sehr einleuchtend ist die Deutung, die Wieland (l. c.) der Reaktion gibt. Er betrachtet sie als typische Dehydrierung:

$$H_2C<^{OH}_{OH}-H \rightarrow H_2C<^{OH}_{O-} \rightarrow \text{polymerisiert sich zu Bis-oxymethyl-peroxyd} \rightarrow \text{gibt } H_2+H.COOH.$$

Methyl-hydroperoxyd zeigt gegen dehydrierende Mittel ein ähnlich auffallendes Verhalten. Es wurde schon erwähnt, daß alkalische Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmer-Temperatur innerhalb kurzer Zeit 2 H-Atome des Peroxyds wegoxydiert und die Reaktion dann einige Zeit stehen bleibt. Ob dabei die Stufe der Ameisensäure auftritt, wurde noch nicht ermittelt.

Noch bemerkenswerter ist das Verhalten gegen alkalische Ferricyankalium-Lösung. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, doch sei erwähnt, daß Methyl-hydroperoxyd Ferricyankalium glatt zu Ferrocyankalium hydriert. Läßt man in eine ätherische Lösung von 1 Äquivalent $CH_3.OO.H$ unter Kühlung und gutem Turbinieren eine Lösung von 2 Äquiv. Ferricyankalium mit 4 Äquiv. NaOH eintropfen, so werden beide Äquivalente Ferricyankalium in die Ferroverbindung übergeführt. Man kann aus der wäßrigen Lösung durch Extrahieren mit Äther einen peroxydartigen Körper gewinnen. Bei der Bestimmung mit Jodkalium erhält man fast den gesamten aktiven Sauerstoff wieder, den man in Form von Peroxyd in die Reaktion gebracht hat! Es ist also keine Dehydrierung zu Ameisensäure oder Formaldehyd eingetreten, sondern zu einem Peroxyd, über dessen vermutliche Konstitution wir uns bis zum Abschluß der Versuche der Diskussion noch enthalten wollen.

Monooxy-dialkylperoxyde.

Nachdem die Zersetzung des Methyl-hydroperoxyds auf das Oxy-dimethylperoxyd zurückgeführt war, haben wir natürlich Versuche zur Synthese solcher Monooxy-dialkylperoxyde, die einen bisher unbekannten Peroxyd-Typus darstellen, unternommen. Durch Einwirkung von Monoalkyl-peroxyden auf Aldehyde kann man diese Verbindungen erhalten. Über diese Körper, sowie verschiedene neue Bis-oxyalkyl-peroxyde und ihre Zersetzungs-Erscheinungen wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden. Hier sei nur das Monooxy-dimethylperoxyd kurz erwähnt. Die Verbindung ist ein ziemlich dünnflüssiges, farbloses Öl, das stechend riecht. Beim Erhitzen explodiert es heftig. Es siedet bei 50° und 20 mm noch nicht und wird in Eis-Kochsalz-Mischung nicht fest. Spielend löslich ist es in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol, schwer löslich in Wasser. Es zeigt die typischen Eigenschaften eines Peroxyds gegen Reduktionsmittel.

Seine Zersetzung durch Alkali wurde bisher noch nicht an der Substanz selbst, sondern an einer Mischung aus 1 Mol. $CH_3.OO.H$ und 1 Mol. $H.CHO$ quantitativ verfolgt. Sie geht wahrscheinlich nach folgendem Schema vor sich, analog der Zersetzung von $CH_3.OO.H$. Jedoch kann hier der gebildete Formaldehyd nicht wieder in Reaktion treten, sondern zerfällt nach Cannizzaro:

$$2\,CH_3.OO.CH_2.OH \rightarrow 2\,CH_3.O- + 2\,-CH_2.OH$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$CH_3.OH + CH_2O \qquad 2\,CHO.OH + 2\,H$$
$$\downarrow$$
$$^1/_2\,CH_3.OH + {}^1/_2\,CHO.OH$$

(Über die gefundenen Mengen an Reaktionsprodukten siehe die Tabelle im Versuchs-Teil.)

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Das Molekulargewicht, in Benzol kryoskopisch bestimmt, wird zu hoch befunden. Bei steigender Verdünnung sinkt das Molekulargewicht. Es liegt Assoziation vor. Bestimmung in Wasser war wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich. Mit Alkalien entwickelt Oxy-dimethylperoxyd schon bei Zimmer-Temperatur Wasserstoff, und zwar pro Molekül etwa 1 Atom H. Die Verbindung wird noch weiter untersucht, besonders im Hinblick auf Natur und Menge der entstehenden Zerfallsprodukte.

Monoäthyl-hydroperoxyd.

Die von Baeyer und Villiger[7]) zuerst dargestellte Verbindung interessierte uns für unsere Untersuchung natürlich ganz besonders. Deshalb haben wir es auch versucht, die bisher erreichbaren Ausbeuten und den Reinheitsgrad zu verbessern. Das gelang auch mit der für Methyl-hydroperoxyd erfolgreich angewandten Ausätherungs-Methode. Auch hier ist die Hauptschwierigkeit, die letzten Spuren von Wasser zu entfernen. Leider versagen, wahrscheinlich aus schon früher erörterten Gründen, auch hier die jodometrische Bestimmungs-Methode und die Titration mit Titantrichlorid, so daß nur die Elementaranalyse als Kriterium für die Reinheit bleibt. Hier besteht nun die Schwierigkeit, daß bei der für die anderen Peroxyde erprobten Verbrennung im Stickstoffstrom bei gut stimmenden Wasserstoff-Werten die Kohlenstoff-Werte stets um etwa 1.7% zu niedrig ausfielen. Wir haben den Reinigungsprozeß durch Bestimmung von Dichte und Brechungsindex verfolgt und konnten durch keinerlei Maßnahmen eine wesentliche Änderung derselben herbeiführen, so daß wir der Ansicht sind, ein ziemlich reines Präparat in Händen gehabt zu haben.

Es ist durchaus möglich, daß durch Entstehung von Acetaldehyd und Verharzung desselben ein ganz geringer Anteil des Kohlenstoffs im Stickstoffstrom unverbrennlich wird. Nachverbrennung im Sauerstoffstrom und Naßverbrennung werden noch unternommen. Wir sind der Ansicht, daß auch die Präparate von Baeyer viel reiner gewesen sind als er selbst, da er sich auf die jodometrische Methode verließ, angenommen hat. Bei Abwesenheit kohlenstoff-haltiger Verunreinigungen läßt sich die Tatsache mit Vorteil zur Gehaltsbestimmung verwenden, daß $C_2H_5.OO.H$ durch Chromsäure-Schwefelsäure zu Essigsäure oxydiert wird. Diese kann dann mit Phosphorsäure abdestilliert und titriert werden.

Nachstehend sind die vorläufigen Daten der Präparate aufgeführt, die wiederholt fraktioniert, mit wasser-freiem Kupfersulfat getrocknet und schließlich über Natriumsulfat fraktioniert waren. $Sdp._{55}$ 41—42°.

C gef.		H gef.		d_4^{15}	$n_{H\alpha}$	n_D
36.96	36.66	9.82	9.73	0.957	—	—
36.95		9.50		0.951	1.3811	1.3831
—		—		0.955	—	1.3833

(Ber. C 38.70, H 9.67.)

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Monomethyl-hydroperoxyd.

In ein mit fließendem Wasser gekühltes, großes Pulverglas fügt man 50 ccm 30-proz. Perhydrol, 250 ccm Wasser und dann 100 g Dimethylsulfat. Unter sehr gutem Rühren mit der Turbine läßt man im Laufe von

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

etwa 40 Min. 210 g 40-proz. Kalilauge (85 g KOH in 125 ccm Wasser) gleichmäßig einlaufen. Die Reaktion geht unter Erwärmung vor sich, darum ist für gute Kühlung Sorge zu tragen, da sonst ein großer Teil des Peroxyds unter dem Einfluß des Alkalis zerfällt. Es entsteht auch etwas Dimethylperoxyd nebenbei, welches als Gas entweicht. Man hüte sich jedoch, eine offene Flamme in die Nähe zu bringen.

Unter sorgfältiger Kühlung mit Eis wird mit etwa 50-proz. Schwefelsäure angesäuert. Dabei tritt trotzdem ziemlich starke Gasentwicklung auf. Aus dem Ölbade wird nun etwa die Hälfte der Flüssigkeit ziemlich rasch überdestilliert. Das Destillat wird etwa 20-mal ausgeäthert oder besser in einem Flüssigkeits-Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Die Äther-Lösung wird dann über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und die filtrierte Lösung aus einem etwa 50° warmen Wasserbade unter vollständigem Eintauchen des Kolbens so weit abgedampft, bis nur noch ganz wenig Äther übergeht. Man erhält etwa 20 g Rohprodukt. Das Rohprodukt wird im Vakuum in einem Wasserbade von etwa 60° fraktioniert und die zwischen 38—40° bei 65 mm übergehende Hauptfraktion aufgefangen. Vor- und Nachlauf werden dann nochmal fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren der Hauptfraktion erhält man mindestens 7 g reines Methyl-hydroperoxyd. Zur vollständigen Entwässerung kann man es einige Tage über entwässertem Kupfersulfat stehen lassen und nochmal über Natriumsulfat destillieren.

Analysen: Die Elementaranalyse wurde nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode im Stickstoffstrom unter Zuhilfenahme des U-Rohres vorgenommen. Es dauert einige Stunden, bis alle Substanz übergetrieben ist. Man lasse sich nicht verleiten, das Übertreiben etwa durch Erwärmen mit warmem Wasser oder mit einer heißen Kachel zu beschleunigen! Da wir bei der Analyse mehrmals Explosionen erlebt haben, ist es unerläßlich, sich mit Schutzvorrichtungen zu versehen.

0.1250 g Sbst.: 0.1166 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.1684 g Sbst.: 0.1586 g CO_2, 0.1268 g H_2O.

CH_4O_2. Ber. C 25.00, H 8.33. Gef. C 25.44, 25.69, H 8.59, 8.41.

Bestimmung des Oxydationswertes: In eine Lösung von 2 g Jodkalium, 30 ccm Schwefelsäure (1 Tl. konz. Säure + 2 Tle. Wasser) in 200 ccm Wasser läßt man die wäßrige Lösung der Substanz unter Umschwenken einlaufen. Nebenher wird eine Null-Bestimmung genau so, doch ohne Peroxyd, angesetzt. Nach etwa 10 Stdn. wird mit $n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung und Stärke das ausgeschiedene Jod titriert.

Bestimmung der oben analysierten Substanz:

0.0807 g Sbst. verbraucht. 27.64 ccm $n/_{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung
— 0.40 ,, ,, ,, (Null-Bestimm.)
27.24 ccm ,, ,,
entspr. 62.7 mg $CH_3.OO.H$ = 81 %.

Molekulargewicht (kryoskopisch): Die Substanz wurde in einer kleinen, zur Capillare ausgezogenen, einseitig verschlossenen Pipette abgewogen, die nach dem Auslaufen der Flüssigkeit in das Gefrierpunktsgefäß zurückgewogen wurde.

In Benzol: 0.0792 g Sbst. in 9.554 g Benzol: $\Delta = 0.700°$.
CH_4O_2. Molgew. ber. 48, gef. 60.4.

In Wasser: 0.1337 g Sbst. in 10.347 g Wasser: $\Delta = 0.495°$. — Molgew. gef. 48.2.

Diäthylperoxyd.

Molekulargewicht in Benzol: 0.374 g Sbst. in 9.7658 g Benzol: $\Delta = 2.212°$.
$C_4H_{10}O_2$. Molgew. ber. 90, gef. 88.5.

Es wurde mit Absicht eine sehr hohe Konzentration gewählt, da sich dann eine Assoziation am deutlichsten hätte zeigen können.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Einwirkung von alkalischer Permanganat-Lösung auf Methyl-hydroperoxyd.

1. Bei Zimmer-Temperatur. Das Peroxyd war in etwas Wasser gelöst, dann urde alkalische $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung zugesetzt und 8—10 Min. stehen gelassen. Es darf un nicht erst angesäuert und dann mit Oxalat entfärbt werden, da der Permanganatrbrauch in der sauren Lösung nunmehr weitergeht, sondern Oxalsäure und Schwefelure müssen schnell zusammen im Überschuß zugegeben werden. Dann kann mit $/_{10}$-Permanganat-Lösung zurücktitriert werden.

angew.			
33 mg $CH_3.OO.H$ =	vorgelegt	8.77 ccm $n/_{10}$-alkal. $KMnO_4$-Lösung	
	zurück	+3.04 ,, ,, $KMnO_4$-Lösung	
18 mg H_2, wenn		11.81 ccm ,, $KMnO_4$-Lösung	
pro Mol. 2H abge-		— 10.00 ,, ,, Oxalsäure-Lösung	
spalten werden.	verbr.	1.81 ccm ,, $KMnO_4$-Lösung = 0.181 mg H_2.	

2. Im siedenden Wasserbad: Die in etwa 50 ccm Wasser gelöste Substanz ird mit überschüssiger $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung und 2—3 g NaOH versetzt und erst 10 Min. i Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wird die Mischung unter öfterem Umhwenken 1 Stde. in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Hierauf säuert man mit Schwefelure 1:2 an, entfärbt mit überschüssiger $n/_{10}$-Oxalsäure-Lösung und titriert die überhüssige Oxalsäure mit $n/_{10}$-$KMnO_4$ zurück.

40 mg Sbst.:	vorgelegt	50.0 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung	(log F 05306)
	entfärbt mit	32.8 ,, $n/_{10}$-Oxalsäure	,,
		17.2 ccm	
	zurücktitriert	9.0 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$	
	verbraucht	26.2 ccm $n/_{10}$-$KMnO_4$	,,

tsprechend 35.5 mg $CH_3.OO.H$ = 90%, wenn folgende Gleichung gilt: $CH_3.OO.H$ $O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Eine jodometrische Bestimmung derselben Substanz ergab nur % $CH_3.OO.H$.

Gasentwicklung mit Alkali.

Die Versuche zur Ermittlung der Gasmenge wurden so vorgenommen, ıß die Substanz sich in einem kleinen Schwertkölbchen befand, das mit ner Gasbürette verbunden war. In dem Schwert-Ansatz befand sich das lkali, das durch Neigen des Kolbens zur Substanz gelangte. Der Kolben urde dann mit Mikro-brenner oder Wasserbad erwärmt und die Gasmenge, ıchdem der Temperatur-Ausgleich erfolgt war, abgelesen. Für die Gasıalyse wurde das Gas im Kohlensäure-Strom entwickelt und im Azotometer ıfgefangen. Versuche, in welchen der Methylalkohol bestimmt werden llte, wurden am Rückflußkühler vorgenommen. Die Gasanalyse erfolgte ıch den üblichen Hempelschen Methoden.

Die Ermittlung der bei Formaldehyd-Zusatz entstandenen Methylalkoholenge wurde unter Berücksichtigung des Methylalkohol-Gehalts des verandten Formalins (160 mg $CH_3.OH$ im ccm Formalin)[12]) durchgeführt. er bei der Reaktion entstehende Methylalkohol wurde aus der alkalischen lüssigkeit abdestilliert (das Destillat ist formaldehyd-frei). Es ist nötig,

[12]) Ermittelt durch Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts nach Blank und ınkenbeiner und des Gesamtoxydationswertes nach Hetper, Ztschr. analyt. Chem. , 409; siehe auch Lockemann und Croner, Ztschr. analyt. Chem. **54**, 25 [1915].

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

wenigstens $^2/_3$ derselben abzudestillieren. Der Methylalkohol wurde dann mit $n/_2$-$KMnO_4$ oxydimetrisch bestimmt (Hetper, l. c.).

Zersetzte Substanz mg	Art der Zersetzung	Erhalten mg H_2	Verlangt mg H_2	Erhalten H.COOH mg	Verlangt H.COOH mg	Erhalten CH_3.OH mg	Verlangt CH_3.OH mg	Bemerkungen
CH_3.OO.H 190	$Ba(OH)_2$ 30 Min. gekocht	2.4	2.65	—	—	—	—	3-mal mit gleichem Resultat wiederholt.
CH_3.OO.H 200	KOH 30 Min. gekocht	2.2	2.80	100	127	40	44	—
CH_3.OO.H 300	KOH 30 Min. Rückfluß	—	—	145	190	48	66	—
CH_3.OO.H + H.CHO Zus. 825	3 ccm KOH 50-proz.	9.1	10.6	519	610	192	252	Berechnet nach Reaktionsschema S. 2468
CH_3.OO.H + H.CHO Zus. 240	1 ccm KOH 50-proz.	2.6	3.1	136	177	54	74	„
CH_3.OO.H ..... 200 „	$Ba(OH)_2$ unvollständig	0.63	0.69	31	31	— —	— —	noch viel unverändertes Peroxyd.

Der Rückstand, der Formiat enthält, wurde mit viel Phosphorsäure angesäuert und die Ameisensäure in Peligot-Röhren, die Natriumcarbonat-Lösung enthielten, destilliert und gleichfalls oxydimetrisch bestimmt.

Zersetzung von CH_3.OO.H durch Platinmohr.

Zur Bestimmung der CO_2-Menge wurde die Zersetzung im Luftstrom, der CO_2-frei gemacht war, vorgenommen. An den Reaktionskolben schloß sich ein $CaCl_2$-Rohr und hieran ein Kaliapparat. Aus 0.5 g Sbst., die mit 1.5 ccm Wasser verdünnt waren, entwickelten sich 0.095 g CO_2. Die Reaktion wurde bei 50° durchgeführt, zum Schluß die Temperatur auf 70° gesteigert. Für die Bestimmung der anderen Produkte wurde die Zersetzung unter Rückfluß vorgenommen. Zur Bestimmung der Ameisensäure wurde der Rückstand aus 0.3 g Sbst. mit $n/_{10}$-NaOH titriert: 1 ccm $n/_{10}$-NaOH verbraucht, entspr. 4.6 mg CHO.OH. Der Methylalkohol wurde mit alkalischer $n/_2$-$KMnO_4$-Lösung bestimmt. $^1/_5$ des Rückstandes von 0.30 g Sbst.:

46.1 ccm $n/_2$-$KMnO_4$
37.0 „ $n/_2$-Oxalsäure
verbraucht: 9.1 ccm $n/_2$-$KMnO_4$.

Die gleiche Substanzmenge, also $^1/_5$ des Rückstandes von 0.3 g Sbst., wurde zur Entfernung von Methylalkohol mehrmals mit Natriumcarbonat-Lösung zur Trockne verdampft. Sie verbrauchte dann, in Wasser gelöst, nur noch 0.6 ccm $n/_2$ $KMnO_4$.

$$9.1 - 0.6 = 8.5 \text{ ccm } n/_2\text{-}KMnO_4 \times 5 = 114 \text{ mg } CH_3.OH.$$

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Formaldehyd: Derselbe liegt wahrscheinlich in polymerisierter Form neben neisensäure im Verdampfungsrückstand vor.

5×0.6 ccm = 3.0 ccm $n/_2$-$KMnO_4$ für H.CHO + H.COOH
für 4.6 mg H.COOH 0.4 ,, ,,
2.6 ccm für H.CHO = 9.8 mg H.CHO.

Es wurde auch eine Zersetzung mit Pt unter Verwendung einer eis-gekühlten Vor-ge vorgenommen. Der Formaldehyd in Vorlage und Rückstand wurde diesmal nach ınino[13]) bestimmt.

Aus der Zersetzung von 0.40 g Peroxyd wurden 0.1464 g Ag, entspr. 20.3 mg Form-lehyd erhalten.

:rfall von Äthyl-hydroperoxyd mit Formaldehyd und Alkali.

0.95 g Äthyl-hydroperoxyd wurden in 5 ccm Wasser gelöst und im Kolben t Rückflußkühler mit 0.5 g Formaldehyd als Formalin versetzt. Durch ı Kühler wurden dann 4 ccm 50-proz. Kalilauge gegeben. Die Heftigkeit ; Umsatzes muß zunächst durch Kühlen mit Wasser gemildert werden. t Wasser wurde dann der Kühler ausgespült und etwa $^2/_3$ der Lösung ab-stilliert.

Zum Nachweis von Äthylalkohol und zur Zerstörung des aus dem rmalin stammenden Methylalkohols wurde das mit Wasser verdünnte stillat mit überschüssiger Chromsäure und Schwefelsäure versetzt und Stdn. stehen gelassen. Es wurde dann mit KOH alkalisch gemacht, mit chlich Phosphorsäure angesäuert und destilliert, bis fast kein Wasser hr. überging. Das Destillat enthält keine Spur Ameisensäure; denn verbraucht keine alkalische Permanganat-Lösung. Das nur Essigsäure haltende Destillat verbrauchte 90 ccm $n/_{10}$-NaOH, entsprechend 0.54 g sigsäure, hervorgegangen aus 0.415 g Äthylalkohol. Wenn 1 Mol. hypo-tisches Oxymethyl-äthyl-peroxyd, $C_2H_5.OO.CH_2.OH$, $^1/_2$ Mol. Äthyl-ohol bildet, sollten 0.35 g entstanden sein.

Zur Bestimmung evtl. entstandener Essigsäure wurde der alkalische stillationsrückstand, nachdem der Alkohol abdestilliert war, mit Phosphor-ıre angesäuert und destilliert. Das Destillat wurde zur Zerstörung der ıeisensäure einen Tag lang mit Chromsäure-Schwefelsäure stehen gelassen d nach der Neutralisation der Schwefelsäure mit KOH abermals mit osphorsäure angesäuert und destilliert. Das Destillat verbrauchte 10.0 ccm ₀-NaOH, entspr. 60 mg Essigsäure.

Darstellung von Äthyl-hydroperoxyd.

Durch Einwirkung von Kalilauge und Hydroperoxyd auf Diäthyl-lfat wird, wie früher beschrieben[1]), eine verdünnte, wäßrige Lösung von hyl-hydroperoxyd erhalten. Dieselbe wird unter Eiskühlung angesäuert d etwa die Hälfte aus einem Ölbade rasch abdestilliert. Das Destillat ırahiert man erschöpfend mit Äther, trocknet die Äther-Lösung mit Natrium-fat, filtriert, treibt den Äther ab und fraktioniert wiederholt im Vakuum: —42° bei 55 mm im Wasserbad von etwa 60°. Die Trocknung erfolgt, wie m Methyl-hydroperoxyd beschrieben, mit wasser-freiem Kupfersulfat und triumsulfat.

[13]) Vanino, Ztschr. analyt. Chem. **40**, 720.

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen

Bestimmung von Äthyl-hydroperoxyd als Essigsäure.

Das Äthyl-hydroperoxyd wird in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Chromsäure und Schwefelsäure versetzt. Nach 1-tägigem Stehen neutralisiert man mit KOH und säuert mit Phosphorsäure an. Die Lösung wird dann bis auf einen kleinen Rest überdestilliert und das Destillat mit $n/_{10}$-NaOH titriert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

---

390. Hans Werner: Nachtrag zu meiner Abhandlung: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, IV.: Entstehung und Abbau von Flüssigkeitshüllen in Suspensionen von Bolus alba. Ein Beitrag zur Kenntnis der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung, der Thixotropie[1]).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 22. Juli 1929.)

Gelegentlich der Tagungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg 1928 sind über die Erscheinung der Thixotropie zwei Deutungen vorgetragen worden, und zwar von H. Freundlich und von Wo. Ostwald. Nach H. Freundlich[2]) soll „die Hydratation der Teilchen selbst ... die Verflüssigung begünstigen, während orientierte Moleküllagen an der Oberfläche im umgekehrten Sinne wirken dürften"; Wo. Ostwald[3]) dagegen „möchte ... in der Abscherung der Lyosphären und in der unregelmäßigen Lagerung, der Unordnung der Teilchen vorläufig die plausibelste Erklärung dieser Verflüssigung durch Schütteln suchen. Umgekehrt würde" er „die Gelatinierung beim Stehenlassen als Neuordnung der Teilchen und als gleichzeitige Rückbildung der Lyosphären ansprechen"[4]). Meine Versuche lassen sich am besten mit den Anschauungen Ostwalds über die Flüssigkeitshüllen in Einklang bringen.

Bei der Niederschrift meiner Publikation ist mir die Deutung Ostwalds[3]) leider nicht gegenwärtig gewesen. Ich danke Hrn. Prof. Wo. Ostwald, daß er mich auf sie aufmerksam gemacht hat. Der Wert meiner Versuche, welche die fraglichen Erscheinungen unmittelbar sichtbar machen, wird durch die obigen Ausführungen nicht berührt[5]).

---

[1]) B. **62**, 1525—1534 [1929].

[2]) H. Freundlich, Über Thixotropie, Kolloid-Ztschr. **46**, 296 [1928].

[3]) Wo. Ostwald, Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele, Kolloid-Ztschr. **46**, 267 [1928].

[4]) vergl. hierzu auch: E. A. Hauser, Über die Thixotropie von Dispersionen geringer Konzentration, Kolloid-Ztschr. **48**, 57—62 [1929].

[5]) Ich halte es in diesem Zusammenhange für richtig zu bemerken, daß ich den Plan meiner experimentellen Arbeiten bereits in meiner 1. Mitteilung über diesen Gegenstand vom März 1927 (B. **60**, 1040 [1927]) angedeutet und in meiner 3. Mitteilung vom Februar 1928 (B. **61**, 803 [1928]) genauer wie folgt präzisiert habe: „Auch durch Strömung können die Aggregate wieder dispergiert werden. Versuche über die quantitativen Beziehungen zwischen dem Zusammentreten von Teilchen und der Strömungsgeschwindigkeit sind im Gange."

Copy provided by Nds. Staats- u. Universitaetsbibliothek Goettingen