

muß daraus schließen, daß bei der oxydativen Aufspaltung der Octadecensäure keine Önanthsäure entstand, weiterhin, daß durch die Wasser-Abspaltung aus 12-Oxy-stearinsäure nur Δ^{12-13} -Octadecensäure, nicht auch die isomere Δ^{11-12} -Säure gebildet wird. Wir fanden zwar unter den Spaltungsprodukten auch Undecandisäure, aber deren Bildung läßt sich zwangloser damit erklären, daß die primären Spaltungsprodukte z. T. weiteroxydiert werden, die Capronsäure zur Valeriansäure und die Dodecandisäure sogar bis zur Sebacinsäure.

7. H. Gelissen und P. H. Hermans: Organische Peroxyde, IX.: Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse (und Aminolyse) der Diacylperoxyde. (Jodometrische Bestimmung des Benzoylperoxyds.)

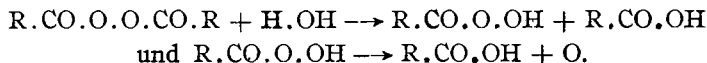
(Eingegangen am 30. November 1925.)

Mit der oxydierenden Wirkung der Diacylperoxyde und mit ihrer damit eng verknüpften Hydrolyse haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Die heute vorliegende Literatur weist aber in dieser Beziehung neben vielfachen Lücken noch manche unrichtige oder falsch interpretierte Daten auf. Die vorliegende Abhandlung, die eine durch eigene Versuche ergänzte kritische Bearbeitung des heute auch in technischer Beziehung wichtigen Gegenstandes darstellt, möge zur Richtigstellung der Verhältnisse beitragen.

Als wichtigstes, aber auch heute noch öfters unbeachtetes Ergebnis früherer Untersuchungen möchten wir zuerst hervorheben, daß die doppel­seitig substituierten Wasserstoffhyperoxyde und somit auch die Diacylperoxyde niemals im wahren Sinne oxydierend (d. h. unter Abgabe von Sauerstoff) wirken.

v. Baeyer und Villiger¹⁾ schreiben: „Die beiderseitig substituierten Wasserstoffhyperoxyde sind, wie wir gefunden haben, überhaupt nicht reaktionsfähig, werden aber aktiv, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituierte verwandelt werden.“ Diese Angabe v. Baeyers ist insofern richtig, als nur die oxydierende Wirkung unter direkter Sauerstoff-Abgabe an andere Körper in Betracht kommt; in anderer Beziehung sind jedoch, wie wir²⁾ gezeigt haben, die Diacylperoxyde bisweilen sehr reaktionsfähig.

Wenn aber v. Baeyer und Villiger in der gleichen Abhandlung schreiben: „Das Benzoylperoxyd und das Benzoyl-acetyl-peroxyd sind Körper, welche nicht auf Jodkalium wirken“, so ist das, wie wir gleich sehen werden, ein Irrtum. In wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung scheiden nämlich die Diacylperoxyde unter Braunfärbung Jod aus. Nun haben v. Baeyer und mit ihm andere Forscher angenommen, daß die Jodbildung erst durch Hydrolyse und die sekundär dabei gebildete Persäure veranlaßt wird:



¹⁾ B. 33, 1574 [1900].

²⁾ vergl. unsere Abhandlungen I—VIII im Bd. 58 [1925] dieser Zeitschrift.

So schreiben auch Freer und Novy³⁾, deren schöne Untersuchungen zur Klärung der Peroxyd-Chemie Wichtiges beigetragen haben: „On the other hand Benzoylperoxide is difficultly soluble, does not undergo hydrolysis, has no oxidizing action, and is wholly without effect upon bacteria“, und weiter (S. 180): „Although pure benzoyl-peroxide is not capable of oxidizing action, the aqueous solutions are, for they promptly liberate iodine from potassium iodide. This difference between the normal solid and the solution is due to hydrolysis“, und an anderer Stelle: „The activity of the hydrolyzed solutions of diacetylperoxyde is due to acetoperoxide“ (= Peressigsäure). Diese Auffassung ist insofern richtig, als, soweit Hydrolyse stattfindet, auch Jodabscheidung durch die dabei gebildete Persäure erfolgt; aber auch das nicht hydrolysierte Peroxyd selbst vermag, wie wir gleich zeigen werden, mit dem Jodid unter Jodabscheidung zu reagieren, wenn es in dem betreffenden Medium genügend löslich ist. Das ist bis jetzt immer übersehen worden! Die Jodabscheidung durch das Peroxyd selbst ist aber keine Oxydation im eigentlichen Sinne.

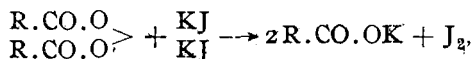
Eine Andeutung hierüber findet sich schon bei einer kritischen Betrachtung der ebenfalls vorzüglichen Arbeiten von Clover und Richmond⁴⁾. Diese Autoren fanden, daß eine frisch dargestellte wäßrige Lösung von Diacetylperoxyd aus Jodkalium kein Jod freimacht. Beim Stehen trat aber allmählich Braunfärbung unter Jodabscheidung auf, welche nach 3–4 Stdn. beendet war. Wurde aber das Jodalkali erst später zugesetzt, so fanden sie, daß die theoretische Menge Jod erst abgeschieden war, nachdem die wäßrige Lösung des Peroxyds 24 Stdn. gestanden hatte.

Sie schlossen daraus wie folgt: „This indicates that either a condition of equilibrium exists between the factors of the reaction, permitting the reaction to go to completion much more quickly by the removal of one of the products (durch das Jodid), or that the unchanged peroxide is itself an oxidizing agent.“

Clover und Richmond zeigten ferner, daß kein Gleichgewicht existiert, weil eine 7 Tage alte, gesättigte Lösung von Diacetylperoxyd kein unverändertes Peroxyd mehr enthielt. Auch beim Zusammenbringen von Benzoesäure mit Benzopersäure konnte nicht die geringste Bildung von Dibenzoylperoxyd beobachtet werden, was übrigens schon an und für sich aus v. Baeyers Untersuchungen hätte geschlossen werden können. Sie entschieden sich denn auch, entgegen v. Baeyer und Villiger, sowie Freer und Novy für die zweite Art der Auffassung des Reaktionsverlaufs. Nun wäre zwar im Falle Clover und Richmonds noch eine dritte, von ihnen selbst übersehene Möglichkeit in Betracht zu ziehen, und zwar eine eventuelle katalytische Wirkung des Jodkaliums, aber auf Grund unserer eigenen Untersuchungen am Dibenzoylperoxyd glauben wir, Clover und Richmond insofern beipflichten zu können, als, entgegen der Meinung von v. Baeyer, Villiger, Freer und Novy, eine direkte Einwirkung zwischen dem Peroxyd und dem Jodkalium stattgefunden hat. Diese Reaktion ist aber keine wahre Oxydation. Eine solche ist u. E. bei einem Diacetylperoxyd bis jetzt überhaupt noch niemals mit Sicherheit beobachtet worden. Es findet hier aber eine Aufspaltung der Sauerstoff-Brücke durch direkte Einwirkung des Jodids statt:

³⁾ Am. 27, 161, 188 [1902].

⁴⁾ Am. 29, 184 [1903].



während bei der Hydrolyse die Spaltung zwischen der CO-Gruppe und der O-O-Brücke erfolgt.

Als Beleg dienen folgende Versuche⁵⁾: Um die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Dibenzoylperoxyds zu bestimmen, lösten wir 0.3616 g des Peroxyds in 10 ccm Aceton und setzten darauf 25 cm eines äquimolekularen Aceton-Wasser-Gemisches hinzu (Temperatur 13⁰). Nach bestimmten Zeiten wurden schnell 5 ccm herauspipettiert, in wäßrige, angesäuerte Jodkalium-Lösung einfließen gelassen und sofort mit 0.0397-n. Thiosulfat-Lösung titriert⁶⁾.

| | | | |
|------------------|---------|---------|-----------------------------|
| Gef. nach 2 Min. | 13 Min. | 45 Min. | 12 Stdn. |
| 0.2 | 0.15 | 0.15 | 0.15 ccm Thiosulfat-Lösung. |

Eine nennenswerte Hydrolyse des Peroxyds unter Persäure-Bildung findet somit nicht mit merklicher Geschwindigkeit statt. Führt man die Titration nicht so schnell aus, so wird allerdings etwas mehr Thiosulfat verbraucht. Wurde die herausgenommene Probe statt in wäßrige, in wäßrig-acetonische Jodkalium-Lösung einfließen gelassen, so daß das Peroxyd, statt auszufallen, in Lösung blieb, so wurde augenblicklich die theoretische Menge Jod freigemacht.

| | |
|-------------------|--|
| Gef. nach 20 Min. | 10.9 ccm Thiosulfat-Lösung (ber. 10.75 ccm), |
| „ „ 2 Stdn. | 10.9 ccm „ (ber. 10.75 ccm). |

Wir sehen somit, daß Benzoylperoxyd in wäßrig-acetonischer Lösung nicht oder nur äußerst langsam hydrolysiert wird⁷⁾, daß es aber in gelöstem Zustande direkt auf Jodkalium unter Jodbildung einzuwirken vermag.

Setzt man aber zu einer wäßrigen Suspension des Peroxyds (welche durch Eingießen einer gesättigten acetonischen Lösung in viel Wasser erhalten worden ist) Jodkalium-Stärke-Lösung, so tritt allmählich Blaufärbung ein. Diese entstammt also nicht einer Hydrolyse des Peroxyds, sondern der direkten Einwirkung des spurenweise in Lösung gehenden Peroxyds selbst. Die Reaktion wird von wenig Essigsäure und besonders durch Zusatz von Salzsäure gehemmt, was darauf hindeutet, daß das Jod nicht etwa oxydierter Jodwasserstoffsäure entstammt.

Gießt man eine mäßig konzentrierte acetonische Benzoylperoxyd-Lösung in mit konz. Salzsäure stark angesäuerte, wäßrig-acetonische Jodkalium-Lösung, so erfolgt die Jodabscheidung ebenfalls noch momentan. Bei Wiederholung des Versuches mit Bromkalium ist aber ein merklicher Unterschied vorhanden. Die neutrale Lösung scheidet sofort unter Braunfärbung Brom aus, während die mit Salzsäure versetzte Lösung sich zwar ebenfalls, aber nur langsam braun färbt.

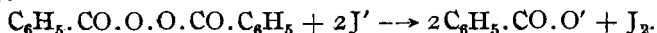
⁵⁾ Diese Versuche sind mit gütiger Genehmigung des Hrn. Direktors Th. H. Bernsen im Versuchslaboratorium der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie in Princenhage (Breda) ausgeführt worden; für dieses weitgehende Entgegenkommen möchten wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

⁶⁾ Persäuren reagieren bekanntlich mit wäßriger KJ-Lösung momentan unter quantitativer Ausscheidung von Jod.

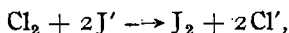
⁷⁾ Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Benzoesäure-anhydrid sich mit Wasser ebenfalls nur äußerst langsam zu Benzoesäure hydratisiert. Wie nämlich Böeseken und Gelissen, Versl. Kon. Ak. Amsterdam Deel XXXIV, Nr. 5 [1925], fanden, existiert ein sehr enger Zusammenhang zwischen der Hydratations-Geschwindigkeit der Säure-anhydride und der Hydrolyse-Geschwindigkeit der entsprechenden Diacylperoxyde, was auf eine hydrolytische Spaltung an gleicher Stelle hinweist.

In wäßrig-alkoholischer Lösung geben die erwähnten Versuche das gleiche Ergebnis. Das Peroxyd wird nicht hydrolysiert, macht aber doch aus Jodkalium momentan Jod frei.

Läßt man schließlich eine absolut-acetonische Lösung des Benzoylperoxyds in eine absolut-acetonische Lösung von Jodnatrium einfließen, so wird ebenfalls momentan die theoretische Menge Jod frei, während sich unlösliches, benzoesaures Natrium in Gel-Form abscheidet. Wir vermuten, daß die Reaktion zwischen dem Peroxyd und den Jod-Ionen sich wie folgt vollzieht⁸⁾:



Entsprechend der Tatsache, daß das Brom-Ion sein Elektron weniger leicht abgibt, verläuft dann die Reaktion mit Bromiden weniger glatt. Die Reaktion zwischen den Diacylperoxyden und Jodkalium ist in auffälliger Weise analog der zwischen Chlor und Jodkalium, die ebenfalls in zweierlei Weise verlaufen kann, nämlich:



und andererseits nach „Hydrolyse“ zu unterchloriger Säure:



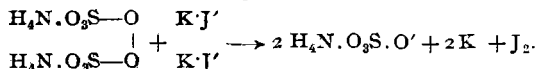
Wie aus den schon oben erwähnten Versuchen von Clover und Richards zu entnehmen ist, reagiert auch das Diacetylperoxyd selbst direkt mit Jodkalium, allerdings merklich langsamer als das Dibenzoylperoxyd. Es scheint somit, daß, je leichter das Peroxyd hydrolysiert wird, um so weniger leicht die Sauerstoff-Brücke unter Aufnahme von zwei Elektronen aufgespalten wird. Eine „Oxydation“ im eigentlichen Sinne liegt aber nicht vor. Wahre Oxydationsreaktionen, denen immer eine Hydrolyse des Peroxyds zur Persäure vorangehen muß, finden in trocknen Lösungsmitteln nicht statt und verlaufen erst mit merklicher Geschwindigkeit, wenn Wasser hinzugesetzt wird.

Freer und Novy¹⁰⁾ ließen Benzoyl-acetyl-peroxyd auf eine sorgfältig getrocknete benzolische Hydrochinon-Lösung einwirken. Erst nach 48 Stdn. traten die ersten Spuren eines Oxydationsproduktes, und zwar des Chinhydrons, auf. Sie schließen, daß die Oxydation wohl erst durch Aufnahme von Spuren Wasser und Bildung von Persäure hervorgerufen sei.

⁸⁾ Bekanntlich ist NaJ auch in Aceton merklich dissoziiert, vergl. R. Müller, Elektrochemie, S. 33 [1923].

⁹⁾ Auch bei der Einwirkung von Jodkalium auf anorganische Peroxyde, wie z. B. Ammoniumpersulfat, lassen sich, wie wir fanden, zwei Reaktionen unterscheiden. Bekanntlich wird Jodkalium von verd. wäßriger Ammoniumpersulfat-Lösung nur langsam zersetzt (Slater Price, „Peracids and their Salts“, S. 33), was in klarer Übereinstimmung steht mit der ebenfalls nur langsam verlaufenden Hydrolyse des Persulfats, bei der sich die momentan mit Jodkalium reagierende Monopersäure (Carosche Säure) bildet.

In konzentrierter Lösung jedoch reagiert Ammoniumpersulfat mit KJ-Lösung sehr schnell und unter Erwärmung, welche Reaktion wir als eine direkte Umsetzung zwischen dem KJ und dem Ammoniumpersulfat deuten:



Zur näheren Aufklärung wäre eine kinetische Untersuchung erwünscht.

¹⁰⁾ Am. 27, 180 [1902].

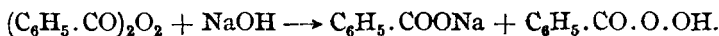
Nach Wieland¹¹⁾ können zweiseitig substituierte Wasserstoffhyperoxyde „nur unter Wasseraufnahme als Oxydationsmittel wirken“, und nach ihm sind die Dialkyl- und Diacylperoxyde als typische Dehydrierungsmittel aufzufassen. Als Beleg erwähnt er die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Hydrochinon in ätherischer Lösung. Nach 24 Stdn. war die Reaktion nicht merklich fortgeschritten, auf Zusatz von Wasserstoff aktivierenden Katalysatoren, wie Palladiumschwarz und Knochenkohle, beobachtete er aber eine starke Beschleunigung der Reaktion, was er zugunsten seiner Theorie deutet. Diese Versuche Wielands haben aber u. E. noch keine volle Beweiskraft, solange keine Angaben vorhanden sind, ob genügend darauf geachtet wurde, daß auch Spuren von Wasser ausgeschlossen und die Katalysator-Präparate ebenfalls trocken waren. Bis diese Sicherheit gegeben ist, muß es noch als möglich gelten, daß auch hier die Reaktion über die Persäure als Zwischenstufe verläuft.

Wäre eine dehydrogenisierende Wirkung für die Diacylperoxyde charakteristisch, so sollten auch Jod- und Bromwasserstoff leichter mit ihnen reagieren als die entsprechenden Salze, was, wie wir gezeigt haben, aber keineswegs der Fall ist.

Die Hydrolyse des Dibenzoylperoxyds, welche in neutraler und saurer Lösung nur äußerst langsam verläuft, wird durch alkalische Reagenzien sehr merklich beschleunigt. Mit Natriumalkoholat reagiert das Peroxyd bekanntlich nach dem Schema:



Gießt man zu einer Lösung des Peroxyds in 70-proz. Alkohol eine äquimolekulare Menge NaOH-Lösung, so findet, wie wir beobachteten, quantitativ folgende Reaktion statt:



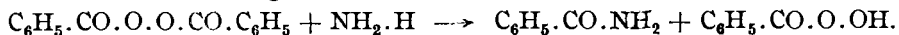
Beim Ausgießen in viel Wasser ist dann keine Trübung von ausgeschiedenem Peroxyd mehr bemerkbar, während die Lösung Jodkalium sofort braun färbt.

Auch in acetonischer Lösung ist diese Reaktion zu beobachten. Beim Erhitzen findet hier eine Zersetzung der Persäure unter Sauerstoff-Entwicklung statt.

Basen wirken also fördernd auf die Hydrolyse. Es ist aber auch möglich, daß die Base selbst mit dem Peroxyd reagiert, wenigstens scheint dies bei der Einwirkung von Ammoniak der Fall zu sein.

Versetzt man eine Lösung von Benzoylperoxyd in wäßrigem Aceton mit soviel konz. Ammoniak-Flüssigkeit, daß ein Überschuß davon vorhanden ist, und gießt dann eine Probe der Lösung sofort in viel Wasser ein, das angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung enthält, so tritt sofort Blaufärbung auf, wodurch die Gegenwart von Benzopersäure in der acetonischen Lösung nachgewiesen ist. Zugleich trübt sich die Lösung durch Ausfallen des unveränderten, in Wasser unlöslichen Peroxyds.

Es findet also folgende Reaktion statt:



Bleibt die acetonische Lösung einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, so verschwindet allmählich die Persäure wieder, indem das über-

¹¹⁾ B. 54, 2532 [1921].

schüssige Ammoniak zu Stickstoff oxydiert wird. (Hydroxylamin konnten wir dabei nicht als Zwischenstufe nachweisen.)

Ist die Gasentwicklung beendet, dann enthält das Gemisch keine Persäure mehr und trübt sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr. Tröpfelt man in eine gesättigte acetonische Benzoylperoxyd-Lösung konz. Ammoniak-Flüssigkeit ein, so verläuft die Reaktion schnell und heftig. Beim Eindampfen des Reaktionsproduktes scheidet sich Benzamid ab. Auch v. Baeyer und Villiger¹²⁾ beobachteten das Benzamid als Einwirkungsprodukt von Benzoylperoxyd auf Ammoniak in ätherischer Lösung, ohne aber weiter auf diese Reaktion einzugehen. Vanino und Thiele¹³⁾ ließen Benzoylperoxyd auf alkohol. Ammoniak reagieren. Sie beobachteten die Entwicklung von Stickstoff, standen aber auf dem unrichtigen Standpunkte, daß die Oxydation des Ammoniaks durch direkte Einwirkung des Peroxyds unter Spaltung des letzteren in Benzoesäure-anhydrid und Sauerstoff zustande käme. Das Benzamid haben sie übersehen. Auch ist u. E. ihre Erklärung für die von ihnen untersuchte Reaktion zwischen Benzoylperoxyd und Phenylhydrazin falsch.

Die Einwirkung zwischen den Peroxyden und Aminen, zu welcher inzwischen, während auch wir uns mit diesem Thema beschäftigten, S. Gamberjan¹⁴⁾ in dieser Zeitschrift neue Beiträge geliefert hat, ist mit den Hydrolyse-Erscheinungen eng verknüpft; wir hoffen, in einer folgenden Mitteilung hierauf näher eingehen zu können.

Anhang: Jodometrische Bestimmung des Benzoylperoxyds.

Die quantitative Bestimmung des Benzoylperoxyds wurde bis jetzt allgemein jodometrisch nach Vanino und Herzer¹⁵⁾ durchgeführt. Dabei wird das Benzoylperoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst, mit wäßriger Jodkalium-Lösung versetzt, schwach angesäuert und das abgeschiedene Jod titriert. Das Erwärmen mit Alkohol scheint uns jedoch nicht ganz einwandfrei zu sein, da wir¹⁶⁾ gefunden haben, daß das Peroxyd in der Wärme mit dem Alkohol reagiert. Nebenbei bemerkt, ist diese Methode eine ziemlich zeitraubende und oft kostspielige Operation. Da ihre Vereinfachung wegen der stetig zunehmenden Anwendung des Benzoylperoxyds in der Technik demnach erwünscht sein muß, dürfte folgendes von uns erprobte Verfahren den Vorzug verdienen.

0.2 g Benzoylperoxyd werden in 10 ccm reinem Aceton (in welchem sich das Peroxyd schon in der Kälte sofort löst) aufgenommen und mit 3 ccm einer konz. wäßrigen Jodkalium-Lösung versetzt (eventuell schwach angesäuert) und nach Verdünnen mit ein wenig Wasser sofort das abgeschiedene Jod titriert. Dieses Verfahren ist billiger, schneller und sicherer.

Deventer, Lab. „Novadel“ und Breda, Lab. Holl. Kunstzyde Ind., (Holland), im November 1925.

¹²⁾ B. 33, 1580 [1900].

¹³⁾ B. 29, 1924 [1896].

¹⁴⁾ B. 58, 1775 [1925].

¹⁵⁾ Ar. 253, 437 [1915].

¹⁶⁾ B. 58, 765 [1925].