

3. Zur Zerlegung des acetylierten Holzes in seine Bestandteile. 20 g Acetyl-holz wurden in einem weiten Glasrohre 3-mal mit Chlor und zwischendurch jeweils erst mit schwefliger Säure und dann mit Natriumsulfit-Lösung behandelt, schließlich wurde mit Kaliumpermanganat gebleicht. Es hinterblieben 14 g Produkt. Dieses Produkt enthält 38.9% Acetyl und Spuren Lignin.

Durch vorsichtiges Nach-acetylieren ist der Gehalt auf 43—44% Acetyl zu steigern. Sowohl die rohe, als auch die durch Nach-acetylieren erhaltene Acetyl-cellulose löst sich nur schwer und sehr mangelhaft in den üblichen Lösungsmitteln des Triacetates, wie Chloroform, Chloroform-Alkohol, Chloroform-Alkohol-Aceton; am besten (bis zur Hälfte) löst kochend heißer Eisessig.

4 g acetyliertes Holz wurden mit 60 ccm absol. Methylalkohol und 1.1 ccm konz. Salzsäure in einer Bombe etwa 70 Stdn. auf etwa 125° erhitzt. Ungelöst bleiben 0.3 g, die zu mehr als 80% aus Lignin bestehen. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser eine hellbraune, amorphe Substanz aus, deren Menge 0.2 g beträgt und die zu mehr als 86% aus Lignin besteht.

Die Verseifung des acetylierten Holzes wurde ebenso wie die Verseifung der Acetyl-cellulose mit alkoholischem Kali unter Benutzung von Angaben von Ost und Katayama durchgeführt. Sie gelingt jedoch nicht so glatt wie die Verseifung der Acetyl-cellulose. Nach 24-stdg. Stehen war meist (nicht immer) noch nicht alles Acetyl abgespalten, während bei längerem Stehenlassen häufig nicht unerhebliche Mengen Lignin aufgelöst werden. Ein Präparat gerade richtig entacetylierten Holzes wurde hinsichtlich der Lignin-Reaktionen mit dem ursprünglichen Holze verglichen. Die Farbenreaktionen des entacetylierten Holzes waren ähnlich denen des ursprünglichen Holzes, aber bedeutend schwächer.

#### 147. Alfred Rieche: Über Dimethylperoxyd. (Mitbearbeitet von Wilhelm Brumshagen.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. März 1928.)

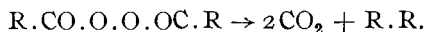
Von den einfachsten Alkylperoxyden sind bisher nur das Diäthyl- und das Monoäthylperoxyd von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> bekannt. Die Versuche Baeyers zur Gewinnung des einfachsten Alkylperoxyds, des Dimethylperoxyds, scheiterten, wie er angibt, an der großen Flüchtigkeit des Reaktionsproduktes.

Die verschiedenen Gruppen organischer Peroxyde zeigen je nach der Art ihrer Konstitution ein prinzipiell verschiedenes Verhalten, insbesondere beim Zerfall<sup>2)</sup>. Alkyl- und Acylperoxyde lassen keine Tendenz zur Dissoziation erkennen. Erstere zerfallen thermisch in noch ziemlich undurchsichtiger Weise. Baeyer beobachtete, daß Diäthylperoxyd beim Annähern

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, B. **33**, 3387 [1900], **34**, 738 [1901].

<sup>2)</sup> Über Superoxyde aus Aldehyden s. auch Baeyer und Villiger, B. **33**, 2485 [1900]. Weiteres, insbesondere Spaltungen, in verschiedenen Arbeiten von H. Wieland über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge: A. **431**, 302, **434**, 185 [1923], **436**, 229 [1924]. — Vergl. auch A. **452**, 2 [1927]; B. **44**, 2551 [1911].

eines heißen Drahtes sofort ohne Geräusch und Flamme verschwand, und bezeichnete diesen seltsamen Vorgang als „langsame Explosion“. Dabei werden große Mengen Formaldehyd beobachtet, daneben Kohlenoxyd und Äthan. Das Dibenzoylperoxyd, der bestuntersuchte Vertreter der Acylperoxyde, zerfällt unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd nach dem Schema<sup>3)</sup>:



Die in Radikale mit einwertigem Sauerstoff dissoziierenden aromatischen Peroxyde, wie sie sich vom Dinaphthyl<sup>4)</sup> und Phenanthren<sup>5)</sup> ableiten, zerfallen unter Disproportionierung:  $2RH \rightarrow R + RH_2$ . Dissoziation wurde also bisher nur an solchen organischen Peroxyden beobachtet, deren Sauerstoff an Systeme mit Anhäufungen von Doppelbindungen geknüpft ist.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung organischer Peroxyde wurde die Darstellung des einfachsten Vertreters, des Dimethylperoxyds, erneut versucht. Gleich der erste Versuch zur Darstellung zeigte deutlich, daß das Dimethylperoxyd nicht so harmlos wie die Diäthylverbindung ist, indem nämlich durch eine heftige Explosion die ganze Apparatur zerstört wurde. Durch geeignete Vorsichtsmaßregeln konnte der Körper aber schließlich gefaßt werden.

Dimethylperoxyd,  $CH_3.O.O.CH_3$ , ist bei Zimmer-Temperatur gasförmig. Sein Geruch erinnert sehr an nitrose Gase mit einem süßlich-ätherischen Charakter. Die Dämpfe verursachen Stechen in den Atmungsorganen. Erhalten wird das Peroxyd, indem man zu einer Mischung von Hydroperoxyd und Dimethylsulfat im indifferenten Gasstrom unter Turbinieren Kalilauge tropfen läßt. Durch geeignete Kühlung läßt sich das Gas zu einer leichtbeweglichen, farblosen Flüssigkeit kondensieren. Der flüssige Körper vom spez. Gew. 0.8—0.85 siedet bei 13.5° (740 mm) und wird bei -90° noch nicht fest. Er läßt sich ohne erhebliche Zersetzung destillieren. Die Flüssigkeit mischt sich mit kaltem Äther und Alkohol; Toluol und Eisessig lösen gut. Von konz. Schwefelsäure wird das Peroxyd unter Erwärmung aufgenommen. Die gasförmige Verbindung wird gleichfalls gierig von Alkohol und Äther absorbiert, auch löst kaltes Wasser ziemlich gut. Die Analysen, die besonders vorsichtig im Stickstoffstrom durchgeführt wurden, stimmen genügend genau auf die Formel  $C_2H_6O_2$ . Die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdichte nach Viktor Meyer ergab die normale Molekülgröße. Bewiesen wird die Konstitution auch durch die Reduktion zu Methylalkohol.

Auffallend sind die schwachen Oxydationswirkungen. So wird, ganz wie beim Diäthylperoxyd, aus angesäuerter Jodkalium-Lösung nur langsam Jod frei gemacht. Hydrochinon und Hydrazobenzol werden auch bei längerer Einwirkung nicht oxydiert<sup>6)</sup>. Mit Titantrichlorid erfolgt starke

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung der Reaktionsweise von Acylperoxyden gibt Gelissen, B. 59, 662 [1926].

<sup>4)</sup> Pummerer und Frankfurter, B. 47, 1478 [1914]; Pummerer und Rieche, B. 59, 2161 [1926].

<sup>5)</sup> Goldschmidt und Steigerwald, A. 438, 202 [1924].

<sup>6)</sup> Ganz gegensätzlich hierzu verhalten sich Oxy-alkylperoxyde, wie sie durch Addition von Hydroperoxyd an Aldehyde entstehen. Das Dioxy-dimethylperoxyd ist z. B. ein kräftiger Wasserstoff-Acceptor, der dem Hydroperoxyd nahekommt; vergl. H. Wieland, A. 431, 305 [1923].

Reaktion unter Erwärmung. Läßt man das Dimethylperoxyd mit Kohlendioxyd gasförmig in eine Titantrichlorid-Lösung eintreten, so reagiert der Peroxyd-Sauerstoff nur unvollständig. Bestenfalls 80% konnten so erfaßt werden, bei langsamem Übertreiben noch weniger. Nahezu quantitativ verläuft die Reaktion jedoch, wenn man folgendermaßen verfährt: Eine gewogene Menge flüssiges Peroxyd wird mit Äther vermischt und die Äther-Lösung mit einer gegen Ferrichlorid eingestellten Titantrichlorid-Lösung geschüttelt. Durch Zurücktiteren des unverbrauchten Reduktionsmittels erfährt man den Gehalt an wirksamem Sauerstoff. Fast 97% der berechneten Menge wurden so gefunden.

### Detonationen des Dimethylperoxyds.

Während das Diäthylperoxyd in flüssigem Zustande ein ganz harmloser Körper ist, dessen Entzündungs-Temperatur zwar sehr niedrig liegt, der aber nicht ohne weiteres zur Explosion gebracht werden kann, verhält sich das Dimethyl-Homologe wesentlich anders, indem es äußerst explosiv ist. Ohne erheblichen Anlaß beliebt das Peroxyd, besonders in Dampfform, manchmal plötzlich unter starker Detonation zu zerfallen, wodurch uns oft genug, ehe wir seine Eigenschaften genau kannten, die Apparaturen zertrümmert wurden. Werden die Dämpfe, mit Luft oder einem indifferenten Gase gemischt, erhitzt, so erfolgt Explosion etwa von der Stärke einer Chlor-Knallgas-Explosion. Viel empfindlicher als gegen Hitze ist das Peroxyd gegen Stoß. Licht scheint den spontanen Zerfall nicht besonders zu beeinflussen. Wirft man einen Tropfen von der Flüssigkeit in einem gekühlten Reagensglas auf die Erde, so erfolgt eine sehr heftige Explosion. Ja sogar der Dampf mit oder ohne Luft ist stoß-empfindlich, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man einen Tropfen in einem Reagensglas verdampfen läßt und dieses dann auf den Boden wirft. Die Dämpfe konnten sogar durch bloßes Schütteln im indifferenten Gas zur Explosion gebracht werden. Solange man nur mit kleinen Mengen arbeitet, ist die Sache relativ ungefährlich, und die Demonstration der Eigenschaften kleiner Mengen Dimethylperoxyd dürfte sich als anschaulicher Vorlesungsversuch recht eignen. Die Lösungen sind übrigens nicht besonders empfindlich. Bei den explosiven Zersetzungen ist stets eine gelbe Feuer-Erscheinung zu beobachten, falls die Zersetzung nicht etwa im indifferenten Gas stattfindet. Gerade im letzteren Falle ist die Entstehung erheblicher Mengen Formaldehyd zu beobachten, der übrigens auch beim Zerfall unter Feuer-Erscheinung auftritt, hierbei jedoch größtenteils verbrennt. Man könnte dabei an eine Disproportionierung denken:  $\text{CH}_3\text{.O.O.CH}_3 \rightarrow \text{H.CH.O} + \text{CH}_3\text{.OH}$ , wobei der als Partner entstehende Methylalkohol noch nicht nachgewiesen werden konnte. Der Körper wird weiter untersucht.

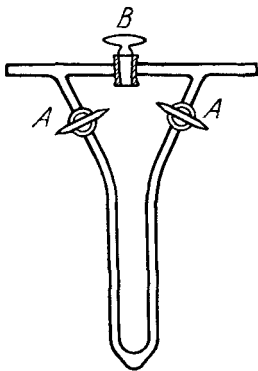
## Beschreibung der Versuche.

### Darstellung.

Als Reaktionsgefäß dient ein weithalsiges Glas, das durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch die mittlere Bohrung führt ein schnell und leicht laufender, gasdichter Rührer. Durch ein Einleitungsrohr wird Stickstoff

eingeleitet, dessen Geschwindigkeit mit Hilfe einer vorgeschalteten Waschflasche reguliert werden kann. An das Reaktionsgefäß schließt sich ein kleines U-Rohr mit etwas Wasser und eines mit feinem Chlorcalcium gefüllt. Hierauf folgt eine Kühlschlange zur Vorkühlung, die in ein mit Eis gefülltes Gefäß gehängt wird. Hieran schließt sich das eigentliche Auffanggefäß in Form einer Kühlschlange, die unten eine Erweiterung zur Aufnahme der Flüssigkeit trägt, und die in einem nach oben steigenden offenen Rohre endigt. Dieses wird am besten mit Äther-Kohlensäure gekühlt, da nur so eine vollständige Kondensation erzielt wird. Natürlich genügt auch Eis-Kochsalz-Mischung, wodurch die Ausbeute aber geringer wird. Das Reaktionsgefäß trägt noch einen Tropftrichter. Abgeschlossen wird die ganze Apparatur hinter dem Auffanggefäß durch eine kleine Waschflasche mit Alkohol, worin sich entweichende Dämpfe auflösen.

In das Reaktionsgefäß fügt man nun 7.5 g Dimethylsulfat und 10 ccm 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd und füllt die Apparatur mit Stickstoff. Das Reaktionsgefäß wird zweckmäßig mit kaltem Wasser von ca. 15° gekühlt. Kühlt man zu stark, so bleibt viel Gas in Lösung. Man stellt nun den Stickstoffstrom ganz knapp und läßt unter Turbinieren eine Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 15 g Wasser im Verlauf von etwa 10 Min. eintropfen. Die ganze Apparatur befindet sich zweckmäßig hinter einer dicken Glasscheibe (Schutzbrille!). Der letzte Rest von Gas wird dann im Laufe einiger Minuten durch einen langsamen Stickstoffstrom in das Kondensationsgefäß getrieben. Man erhält so bis zu 1.3 g Peroxyd. Wird zu schnell oder zu lange Stickstoff eingeleitet, hat man große Verluste an Peroxyd. Der Versuch kann auch mit größeren Mengen ausgeführt werden, doch ist es ratsam, die Darstellung des gefährlichen Körpers lieber öfter mit kleinen Mengen zu wiederholen.



Um bestimmte Mengen auffangen und wägen zu können, bedient man sich am besten des nebenstehend abgebildeten U-Rohres mit 3 Glashähnen. Die Wägung wird dann im vorher tarierten Rohr bei geschlossenen Hähnen AA auf einer in einem Raum befindlichen Wage vorgenommen, dessen Temperatur unterhalb 10° liegt. Unmittelbar vor der Wägung öffnet man einen der Hähne A kurz, um einen Überdruck abzulassen. Nach der Wägung muß das Rohr wieder in Kältemischung gestellt werden.

Analyse: Den zur Verbrennung benutzten Stickstoff läßt man, bevor er den Trockenapparat passiert, durch alkalische Pyrogallol-Lösung streichen. Das gewogene U-Rohr mit der Substanz wird an das bereits glühende Verbrennungsrohr angesetzt, an dem sich auch schon die Absorptionsapparate befinden. Das Rohr mit

der Substanz muß noch in einem kleinen Dewar-Gefäß mit Äther-Kohlensäure stehen, welches lose verschlossen ist. Substanzrohr und Dewar-Gefäß sind durch Asbestpappen sorgfältig vor der Ofenwärme zu schützen. Um Ansammlung von Äther-Dämpfen zu verhindern, treibt man dieselben am besten durch einen Haartrockner oder Ventilator weg. Man öffnet nun den Hahn B des Substanzrohres und läßt längere Zeit Stickstoff durch die Apparatur streichen. Sodann stellt man den Gasstrom sehr knapp, schließt Hahn B und öffnet die Hähne AA. Nach ca. 1 Stde. wird dann der Stickstoffstrom verstärkt. In 2—3 Stdu. ist die Verbrennung beendet, was daran zu erkennen ist, daß das mit Hilfe einer heißen Kachel getrocknete Rohrende sich nicht mehr beschlägt. Keinesfalls nehme man das Substanzrohr aus der Kältemischung, ehe man sich davon überzeugt hat, daß sich kein Wasser mehr niederschlägt, da es sonst leicht explodiert. Ist die Verbrennung beendet, so schließt man die Hähne AA, öffnet B und leitet Luft durch die Apparatur.

Das Wägerohr wird dann wieder bei derselben Temperatur zurückgewogen, bei der die Substanz eingewogen worden war. Auch hier soll ein Hahn A vorher kurz geöffnet werden. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus, wahrscheinlich wegen der Ungenauigkeit der Abwägung. Sie lassen jedoch deutlich genug erkennen, daß tatsächlich Dimethylperoxyd vorliegt.

0.2192 g Sbst.: 0.2038 g CO<sub>2</sub>, 0.2050 g H<sub>2</sub>O. — 0.3119 g Sbst.: 0.4462 g CO<sub>2</sub>,  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 38.71, H 9.67. Gef. C 40.74, 39.03, H 10.54.

Dampfdichte (nach Viktor Meyer): 0.1204 g Sbst. ergaben 45.0 ccm bei 22°, 743 mm. — Ber. M.-G. 62, gef. M.-G. 68.

Abgewogen wurde die Substanz in einem verschlossenen Röhrchen unterhalb 10°. Der Bestimmungsapparat befand sich in einem auf etwa 25° geheizten Raume und enthielt etwas Quecksilber, um ein möglichst schnelles Verdampfen zu erzielen. Auch war er mit Stickstoff gefüllt. Das Röhrchen wurde dann an einem dünnen Faden schnell in den Apparat gelassen und derselbe verschlossen. Dabei treten natürlich unvermeidliche Verluste auf, die einen zu hohen Wert bedingen, doch kann man das Röhrchen nicht einwerfen, da es durch die Erschütterung explodiert. Auch hüte man sich, den Apparat zu schütteln, um die Verdampfung zu beschleunigen. Nach der Bestimmung versäume man nicht, durch Umkehren des Apparates die Dämpfe herausfließen zu lassen.

#### Bestimmung des Oxydationswertes mit Titantrichlorid.

Die Substanz wird in einem tarierten, mit Kork verschlossenen Röhrchen abgewogen. Zum Einfüllen bedient man sich am besten einer Glaskugel, die in ein enges Rohr endigt. Dieselbe erwärmt man mit der Hand, und steckt die Öffnung in das Kondensationsgefäß, in welchem sich die Substanz befindet. Beim Abkühlen tritt genügend Peroxyd ein, das durch die Handwärme in das Wägerohr getrieben wird. Das Wägeröhrchen mit der Substanz wird offen in ein gekühltes Reagensglas gestellt und mit reichlich gekühltem, peroxyd-freiem Äther übergossen. Nach Überführung der Äther-Lösung in einen gekühlten Schütteltrichter, der mit Kohlendioxyd gefüllt ist, und Nachwaschen mit Äther, setzt man die gleichfalls vorher gekühlte und gegen Ferrichlorid eingestellte Titantrichlorid-Lösung hinzu und spannt 2 Stdn. in die Schüttelmaschine. Die Titantrichlorid-Lösung wird nun in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gelassen, der Äther mehrmals nachgewaschen, das Waschwasser mit der Titan-Lösung vereinigt und zurücktitriert.

0.1068 g Sbst., 40 ccm Titanlösung vorgelegt .....	51.40 ccm Ferrichlorid-Lösung
(1 ccm Ferrichlorid-Lösung entspr. 0.1132 mg H <sub>2</sub> ) zurück .....	21.75 ccm „
verbraucht .....	29.65 ccm „
entspr. ....	3.356 mg H <sub>2</sub>
Berechnet .....	3.473 mg „

Gef. 96.6 % Peroxyd-Sauerstoff.

Eine Nullbestimmung, bei der dieselben Operationen mit der Titantrichlorid-Lösung durchgeführt wurden wie beim Versuch, ergab, daß ihr Titer sich nicht im geringsten dabei ändert.

Wie schon erwähnt, wird der Sauerstoff beim gasförmigen Einleiten, auch wenn man größte Sorgfalt hinsichtlich vollständiger Absorption übt, nicht vollständig erfaßt. Daß bei langsamem Einleiten die Resultate noch niedriger werden, deutet darauf hin, daß wahrscheinlich durch den Einfluß der Säure eine anderweitige Zersetzung vor sich geht.

## Der Siedepunkt

wurde durch Destillation von etwa 5 ccm Peroxyd im Fraktionierkolben mit stark gekühlter Vorlage ermittelt, wobei das Thermometer in die Flüssigkeit eintauchte. Geheizt wurde mit einem Wasserbade von 30°. Die Flüssigkeit fing dabei sofort heftig an zu sieden, das Thermometer stieg langsam, bis etwa  $\frac{1}{3}$  der Flüssigkeit überdestilliert war, und blieb dann auf 13.5° bis zum Schluß der Destillation stehen. Nach anderen Methoden, auch nach der von Smith und Menzies<sup>7)</sup> beschriebenen, konnten keine scharfen Resultate erhalten werden. Die Gasentwicklung begann schon vor dem durch Destillation gefundenen Siedepunkt.

## Reduktion zu Methylalkohol.

Das Dimethylperoxyd wird gasförmig in eine Zinnchlorür-Lösung eingeleitet und dieselbe zu etwa  $\frac{1}{3}$  abdestilliert. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Benzoylchlorid behandelt. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb der charakteristische Benzoesäure-methylester vom Sdp. 199°.

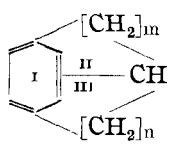
Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Dr. R. Pummerer meinen ergebensten Dank aussprechen für seine Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

#### 148. Julius v. Braun und Erich Rath: Über Benzo-polymethylenverbindungen, XIV.: Synthese tetra- cyclischer Verbindungen und des Pyrens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 31. März 1928.)

In zwei früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß im Einklang mit der Sachse-Mohrschen Annahme der multiplanen Struktur von Kohlenstoffringen an einen Benzolkern benachbart zueinander ein fünf- und sechs-, sechs- und sechs-, fünf- und sieben- und sechs- und siebengliedriger Ring sich anfügen lassen, wobei tricyclische Verbindungen von der allgemeinen Formel:



entstehen; die Vergesellschaftung zweier Fünfringe ( $m = 2$  und  $n = 2$ ) erwies sich dagegen im Einklang mit den Forderungen der erwähnten Annahme als nicht durchführbar. Die bei der Synthese dieser Kohlenwasserstoffe als Vorstufe erhaltenen  $\alpha$ -Ketoverbindungen (z. B. I und X)

boten ein willkommenes Material, um bei noch komplizierter gebauten, dem tetracyclischen Typus angehörenden Stoffen die Konsequenzen der Sachse-Mohrschen Annahme experimentell zu prüfen; denn auch hier muß, falls sie richtig ist, wie man sich am Modell überzeugen kann, an Ring III, falls  $n = 3$  ist, sowohl ein Fünf- wie auch ein Sechs- oder Siebenring angegliedert werden können, während, wenn  $n = 2$  ist, die Angliederung eines Sechs- oder Siebenringes möglich, die eines Fünfringes unmöglich erscheint<sup>2)</sup>.

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **75**, 494 [1911].

<sup>1)</sup> B. **59**, 1922 [1926], **60**, 1182 [1927].

<sup>2)</sup> Ich möchte ausdrücklich bemerken, daß diesem Gedankengang, wie schon Hückel („Der gegenwärtige Stand der Spannungs-Theorie“, S. 51) richtig vermutet hat, die berechtigte Annahme zu Grunde liegt, daß die Entfernung benachbarter C-Atome im Benzolkern fast gleich der in aliphatischen Ketten ist.