

große, aus der Nebenreaktion mit der Natronlauge sich ergebende Mengen von Trithio-carbonat, die die Ursache für größere Unbeständigkeit solcher Viscosen infolge starken Elektrolyt-Gehaltes sind.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Zahlen, analog wie in der Tabelle 1a und 1b für eine ganz frische Viscose, aus 4 Tage bei 14° gereifter Alkali-cellulose mit 110% CS<sub>2</sub>, auf Cellulose berechnet, wiedergegeben.

Tabelle 2.

Zersetzungszeit in Sek.	4	8	12	16	20
6 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure .....	10.7	10.4	10.2	10.0	9.8
6 „ $\frac{1}{1}$ -n. Phosphorsäure .....	8.7	8.1	7.4	6.7	6.0
6 „ $\frac{1}{1}$ -n. Oxalsäure .....	6.6	6.1	5.6	5.1	4.7
6 „ $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure .....	6.4	6.0	5.5	4.9	4.1
6 „ $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure .....	7.4	6.4	5.7	5.0	4.5
6 „ $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure unter Zusatz von 5 % mit Formaldehyd kondensierten naphthalin-sulfonsauren Natriums.	6.3	6.0	5.5	4.9	4.3

Der ursprüngliche Gehalt der Viscose an Xanthogenat betrug 12.8%. Also auch hier ist die Zersetzungs-Geschwindigkeit, wie zu erwarten, in den ersten Sekunden besonders groß. Die Wirkungen der Oxalsäure, der Salzsäure und der Schwefelsäure mit und ohne Zusatz sind meist sehr verschieden voneinander und wesentlich stärker als die der Essigsäure.

Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, im Juli 1929.

#### 407. E. Lederle und A. Rieche: Die Ultraviolett-Absorption des Hydroperoxyds und der einfachen Mono- und Dialkylperoxyde in Lösung (4. Mitteilung über Alkylperoxyde<sup>1)</sup>).

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Instituts für angew. Chemie u. d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. August 1929.)

In der vor kurzem erschienenen zweiten Mitteilung über Alkylperoxyde versuchte der eine von uns (A. Rieche) an Hand der für Hydroperoxyd, Dimethyl-, Methyl-äthyl- und Diäthylperoxyd gewonnenen Werte der Refraktion und Dispersion einiges über die Valenz-Betätigung der Peroxydgruppe, insbesondere beim Wasserstoffsperoxyd, auszusagen. Zur Erklärung der beobachteten Exaltationen wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. (Es wurde damals leider übersehen, daß das Diäthylperoxyd bereits 1926 von Strecker und Spitaler<sup>2)</sup> refraktometrisch untersucht worden war. Die beiden Autoren kamen zu ähnlichen Zahlen und formulierten das Diäthylperoxyd mit einer dreifachen Bindung der beiden Sauerstoffatome.) Zur weiteren Klärung der Frage wurde eine umfassende quantitative Untersuchung der Ultraviolett-Absorption von

<sup>1)</sup> 1. Mittel. A. Rieche, B. **61**, 951 [1928], 2. Mittel. B. **62**, 218, 3. Mittel. B. **62**, 2458 [1929].

<sup>2)</sup> W. Strecker und B. Spitaler, B. **59**, 1754 [1926].

Verbindungen mit Peroxyd-Bindung angekündigt, die auch Aufschluß darüber geben sollte, ob die geäußerte Vermutung des Vorliegens zweier Formen im Hydroperoxyd zu Recht bestand. Es sei gleich vorweg genommen, daß hierfür in dem von uns untersuchten Hydroperoxyd keine Anhaltspunkte vorliegen.

Es ist nun dem einen von uns (A. Rieche mit F. Hitz), wie kürzlich berichtet wurde, gelungen, das Monomethyl- und Monoäthylhydroperoxyd in genügend reinem Zustand zu erhalten. Hierdurch ist es uns ermöglicht worden, unsere Messung der Absorption der einfachen Peroxyde ziemlich lückenlos durchzuführen.

Ehe wir nun zu den Messungs-Ergebnissen kommen, halten wir es für angebracht, auf gewisse gesetzmäßige Beziehungen zwischen Absorption und Refraktion hinzuweisen. Das Vorausschicken dieser Betrachtungen erscheint zur Auswertung der bei den Peroxyden gewonnenen Ergebnisse unerlässlich. Dabei wollen wir uns lediglich auf die Fälle beschränken, die hierfür und für die Weiterführung der Untersuchungen wesentlich sind.

### I. Beziehungen zwischen Absorption und Refraktion.

Die Molekularrefraktion  $R$  läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken<sup>3)</sup>:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum_i \frac{e^2 N p_i}{(\nu_i^2 - \nu^2) 3 \pi m}$$

worin  $n$  = Brechungsexponent,  $M$  = Molekulargewicht,  $d$  = Dichte,  $e$  = Ladung des Elektrons,  $m$  = Masse des Elektrons,  $N$  = Loschmidtsche Zahl,  $p_i$  = Frequenz der einzelnen Absorptionsstellen,  $\nu$  = Frequenz, bei der  $n$  gemessen wurde,  $p_i$  = Zahl der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten bei den Absorptionsstellen der Frequenz  $\nu_i$ .

Wie aus der Formel und ihrer Ableitung hervorgeht, ist die Molekularrefraktion eine additive Größe. Für jede Absorptionsstelle haben wir einen eigenen Summanden, dessen Beitrag zur Molekularrefraktion nur dann beträchtlich ist, wenn sein Zähler, d. h. der  $p$ -Wert, nicht zu klein ist.

Fajans und Knorr haben<sup>4)</sup> den Begriff der Oktett-Refraktion definiert und durch Variation der Liganden der betreffenden Oktette die deformierenden Einflüsse dieser Liganden auf die Oktette untersucht. Eine Verminderung der Oktett-Refraktion ist nach den beiden Autoren gleichbedeutend mit einer Verfestigung (Deformation) des Oktetts. Wenn wir nun die direkter Messung zugänglichen Absorptionsstellen mit den Ergebnissen der Refraktionsmessungen vergleichen wollen, so müssen wir uns auf möglichst einfach gebaute Moleküle beschränken, zumal bei Molekülen die Verhältnisse recht kompliziert liegen, da sie zahlreiche Eigenfrequenzen besitzen; denn den Elektronen-Sprüngen überlagern sich noch Oscillations- und Rotations-Sprünge.

Die Ultraviolett-Absorption gesättigter aliphatischer Ketone ist bereits eingehend untersucht<sup>5)</sup>. Das erste langwellige und weniger intensive Bandensystem glaubt Wolf (l. c.) mit dem ersten Elektronen-Sprung verbinden zu können, während die kurzwellige, von Scheibe beobachtete Bande der an die Seriengrenze anschließenden kontinuierlichen Absorption entsprechen soll. Durch Dipol-Lösungsmittel werden die beiden Banden der CO-Gruppe, wie Scheibe und Mitarbeiter fanden, verschieden beeinflusst. Die

<sup>3)</sup> Bezüglich Ableitung der Formel und einschlägiger Literatur sei auf den Artikel von K. L. Wolf und K. F. Herzfeld „Absorption und Dispersion“ im Handbuch der Physik, Bd. XX, Kap. 10, Abschn. V, Leipzig 1928/29, verwiesen.

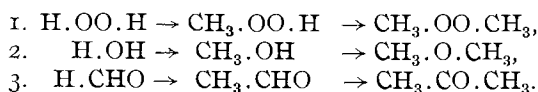
<sup>4)</sup> K. Fajans und C. A. Knorr, B. **59**, 249 [1926].

<sup>5)</sup> F. O. Rice, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 727; G. Scheibe und Mitarbeiter, B. **58**, 586 [1925], **59**, 1321, 2617 [1926], **60**, 1406 [1927]; K. L. Wolf und E. Lederle, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 39 [1929].

langwelligere wird von ihrer Normallage in Hexan durch polare Lösungsmittel nach kürzeren Wellen, die kurzwelligere in umgekehrter Richtung verschoben. Dies sucht Wolf zu deuten, indem er annimmt, daß für die langwelligere Bande („Resonanzlinie“) die Deformation der Grundbahn und der ersten angeregten Bahn eingehen, während die Verschiebung der zweiten Bande lediglich auf der Deformation der Grundbahn beruhe. Falls nun die Stärke der Deformation der Grundbahn eine andere sei, als bei der ersten angeregten Bahn, so könne im einen Fall eine Violett-, im anderen Fall eine Rotverschiebung resultieren.

Wir beobachteten bei der Absorption, sofern es sich um Elektronen-Übergänge handelt, die Differenz zweier Energie-Niveaus. Diese Differenz vergrößert sich durch den Einfluß polarer Lösungsmittel, die Absorption rückt nach U. V. Der Kürze halber bezeichnen wir diese Vergrößerung des Niveau-Abstandes als „Verfestigung“ und wollen versuchen, Zusammenhänge zwischen dieser „Verfestigung“ und der Verfestigung, wie sie die Refraktion in einer Erhöhung des Energie-Niveaus des Grundterms mißt, festzustellen. Eine Umkehr der Verschiebungs-Richtung wurde für Absorptionsbanden, die Elektronen-Übergängen von der Grundbahn aus mit Sicherheit zugeschrieben werden können, nirgends beobachtet. Es liegen Untersuchungen vor an Ketonen<sup>5)</sup> 6), Aldehyden<sup>6)</sup>, Alkylhalogeniden<sup>7)</sup>, Fettsäuren<sup>8)</sup>. Bei diesen Verbindungen läßt sich mit ziemlicher Sicherheit, wenn man hierin den Anschauungen K. L. Wolfs folgt, die beobachtete Absorptionsbande, bzw. die langwelligere von mehreren Banden auf Elektronen-Übergänge von der Grundbahn aus zurückführen. In allen Fällen findet man eine Verschiebung dieser Banden durch polare Lösungsmittel nach kürzeren Wellenlängen. Man beobachtet also eine Vergrößerung des Niveau-Abstandes durch die von den Dipolen der Lösungsmittel-Moleküle ausgehenden elektrischen Feldstärken. Damit steht im scheinbaren Widerspruch, daß die Bande, die Wolf auf Abtrennung eines Elektrons zurückführt, durch polare Lösungsmittel entgegengesetzte Verschiebung erfährt. Dies läßt sich jedoch zwanglos durch Sekundäreffekte deuten, wie sie z. B. durch die Lösungswärme des abgetrennten Elektrons bedingt werden<sup>9)</sup>; diese Lösungswärme im polaren Medium ist selbstverständlich um so größer, je ausgeprägter die Polarität des Lösungsmittels ist. Da an anderer Stelle noch näher darauf eingegangen werden soll<sup>10)</sup>, erübrigen sich hier weitere Erörterungen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Einflüsse von Wasserstoffatomen und Alkylgruppen auf die Absorption der Peroxyd-Sauerstoffatome zu untersuchen und Zusammenhänge mit der Molekularrefraktion aufzufinden, um Aufschlüsse über die Art der Peroxyd-Bindung zu erhalten. Es ist nun vorteilhaft, sich nicht allein auf die Peroxyde zu beschränken, sondern etwa an folgenden Reihen die Einwirkungen der Substitution von H-Atomen, die mit der absorbierenden Gruppe verbunden sind, zu verfolgen:



<sup>5)</sup> J. Bielecki und V. Henri, B. **45**, 2819 [1912], **46**, 3643 [1913].

<sup>7)</sup> G. Scheibe, a. a. O.

<sup>8)</sup> B. H. Ley und H. Hünecke, B. **59**, 510 [1926]; V. Henri, Etude de Photochimie.

<sup>9)</sup> J. Franck und G. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. A. **139**, 22 [1928].

<sup>10)</sup> G. Scheibe und E. Lederle, erscheint demnächst in der Ztschr. physikal. Chem.

Nach der heute allgemein herrschenden Ansicht<sup>11)</sup> liegen die H-Kerne bei Nichtmetallhydriden innerhalb der Elektronen-Hülle der Nichtmetallatome, deren Oktette dadurch eine wesentlich andere Deformierbarkeit erhalten, als sie sie im Normalzustand besitzen. Die Deformation der Elektronen-Schalen äußert sich nach Fajans in der Molekularrefraktion, und nach Fajans und Knorr<sup>4)</sup> ist die deformierende (verfestigende) Wirkung eines H-Atoms auf ein O-Oktett kleiner als die eines C-Rumpfes, wie die nachstehenden Zahlen zeigen:

Oktett-Refraktionen nach Fajans und Knorr:

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{H}=\text{O}=\text{H} \\ \parallel \\ 3.757 \end{array}$	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{O}=\text{H} \\ \parallel \\ 3.229 \end{array}$	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{O}=\text{C} \\ \parallel \\ 2.852 \end{array}$
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}=\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ 6.829 \end{array}$	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ 6.334 \end{array}$	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \parallel \\ 5.838 \end{array}$

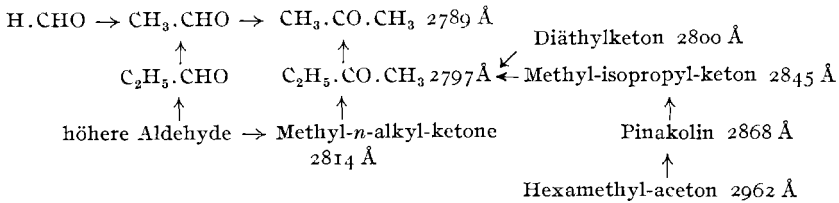
Da für Wasser, Methylalkohol und Äther bis jetzt noch keine einwandfreien Absorptionsmessungen vorliegen, beschränken wir uns auf die Reihe 3 und diskutieren an ihr die bei Refraktion und Absorption beobachteten Effekte. Aus den Oktett-Refraktionen können wir feststellen, daß durch den Einbau eines H-Kernes in die Edelgas-Schale eines neutralen Atoms oder einer Atomgruppe eine Auflockerung stattfindet gegenüber dem normalen Oktett. Dementsprechend finden wir in der Absorption von Acetaldehyd und Aceton ein Hinusrücken der der CO-Gruppe zugehörigen Absorptionsbande nach kürzeren Wellen. Das Maximum der Absorption liegt für Acetaldehyd in äthylalkoholischer Lösung bei 2775 Å. und für Aceton im gleichen Lösungsmittel bei 2720 Å<sup>12)</sup>. Berechnen wir aus dieser Differenz die Verfestigung der CO-Gruppe durch Substitution des Wasserstoffatoms durch Methyl, so erhalten wir 2 kcal, d. h. um ein Elektron von der Grundbahn zu einer höheren Quantenbahn zu heben, benötigt man bei der CO-Gruppe im Aceton 2 kcal mehr als beim Acetaldehyd. Wie aus der vergleichenden Tabelle auf S. 2577 für weitere Aldehyde und Ketone zu ersehen ist, läßt sich dies verallgemeinern; die Differenz der Maxima beträgt überall 55 Å, so daß als Deformations-Energie nach allen drei Beispielen 2 kcal angegeben werden kann. Wenn wir bisher die Wirkung direkt an den „Chromophor“ angelagerter H-Atome und CH<sub>3</sub>-Gruppen diskutiert haben und dabei Übereinstimmung zwischen Absorption und Refraktion fanden, so wollen wir nun untersuchen, von welchem Einfluß der Ersatz einer oder mehrerer H-Atome in den dem „Chromophor“ benachbarten Methylgruppen durch CH<sub>3</sub> auf den „Chromophor“ ist. Nach den Feststellungen von Fajans und Knorr sollte die Substitution eines H-Atoms an einem Kohlenstoffatom von keinerlei merkbarem Einfluß auf die Refraktion der anderen Liganden sein. Indessen sind durch Absorptionsmessungen doch solche Einflüsse festgestellt worden (siehe nachfolgende Tabelle).

<sup>11)</sup> C. A. Knorr, Ztschr. anorgan. Chem. **129**, 109 [1923]; E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **30**, 493 [1924], **31**, 46, 143 [1925].

<sup>12)</sup> G. Scheibe, Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abtlg. II, Teil 2/II, S. 2413 [1929].

Die Wirkungen der Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen lassen sich an nachstehender Übersicht sowohl für die CO-Gruppe als auch für die Peroxydgruppe verfolgen.

1. CO-Gruppe



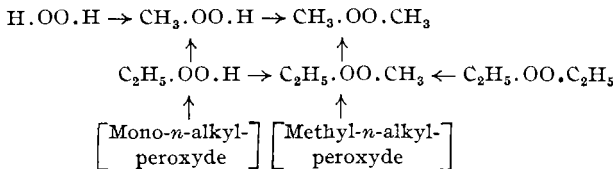
Die angegebenen Wellenlängen bedeuten die Maxima der Absorption in Hexan-Lösung. Für die Aldehyde ist nur die Absorption in Äthanol-Lösung bekannt<sup>13)</sup>; zum Vergleich sind die Maxima für Aldehyde und Ketone in äthylalkoholischer Lösung hier angeführt:

Acetaldehyd . . . . .	2775 Å	Aceton . . . . .	2720 Å
Propionaldehyd . . . . .	2800 Å	Methyl-äthyl-keton . . . . .	2744 Å
Butyraldehyd . . . . .	2825 Å	Methyl-propyl-keton . . . . .	2770 Å

$\Delta\lambda\text{-Aldehyd-Keton} = 55 \text{ \AA}$

Bielecki und Henri weisen bereits darauf hin, daß das Absorptionsband der Aldehyde etwas mehr nach Rot verschoben ist gegenüber dem der Ketone.

2. -O.O-Gruppe



(Die in [ ] gesetzten Verbindungen sind noch nicht bekannt.)

Zum Verständnis der beiden Übersichts-Tabellen sind noch einige Erläuterungen nötig.

Was die deformierende Wirkung direkt an den Chromophor angelagerter H-Atome anbelangt, so wurden die diesbezüglichen Effekte bereits weiter oben erörtert. Die Richtung der Pfeile in den Tabellen zeigt jedesmal zunehmende Verschiebung nach U. V. an, also eine Vergrößerung des Niveau-Abstandes zwischen Grundbahn und angeregter Bahn.

In der Tabelle 1 haben wir also für Aceton die größte Verfestigung. Wir übertragen nun die obigen Überlegungen, die für die Carbonylgruppe und für die Oktette der Sauerstoffatome sowohl in der Refraktion als auch in der Absorption ihre Stütze fanden, sinngemäß auf die CH<sub>3</sub>-Gruppen. Nach den Wahrnehmungen bei der Absorption können wir sagen, daß eine Verfestigung der den Chromophoren benachbarten C-Oktette eine Lockerung der Elektronen-Hülle der Chromophore bedingt: Die Lage des Absorptionsspektrums rückt bei den Methyl-n-alkyl-ketonen mit Verlängerung der einen Seitenkette nach längeren Wellen und strebt einem Grenzwert von 2814 Å für das Maximum der Absorptionsbande in Hexan-Lösung zu, der bereits nach Substitution eines β-ständigen

<sup>13)</sup> J. Bielecki und V. Henri, B. 45, 2819 [1912], 46, 3643 [1913].

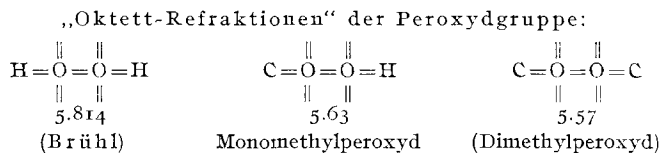
H-Atoms durch  $\text{CH}_3$  beim Methyl-propyl-keton erreicht wird<sup>14)</sup>. Substituiert man nun im Aceton sämtliche 6 in die Oktette der Kohlenstoffatome eingebauten Wasserstoffatome durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, so erhält man beim Hexamethyl-aceton die ungestörten normalen C-Oktette mit größter Verfestigung, während nach den vorliegenden Absorptionsmessungen die CO-Gruppe am stärksten aufgelockert erscheint. Diese Lockerung steht nun allerdings in scheinbarem Widerspruch mit der für Hexamethyl-aceton geringeren Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Aceton. Es ist jedoch zu bedenken, daß durch die beiden tertiären Butylgruppen die reaktionsfähige CO-Gruppe weitgehend „abgeschirmt“ wird<sup>15)</sup>. Da die Kraftwirkungen der Dipole mit der dritten Potenz des Abstandes abnehmen, erklärt sich dieser Widerspruch zwanglos.

Für die Carbonylgruppe können wir also feststellen, daß eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe stärker verfestigend auf den Chromophor wirkt als das normale, durch H-Kerne ungestörte C-Oktett<sup>16)</sup>.

Die Übersichts-Tabelle 2 für die Peroxydgruppe läßt uns die gleichen Effekte erwarten, und, wie Figur 1 und 2 zeigen, bestätigen die Absorptionsmessungen an den Lösungen der Peroxyde, die analog den Ketonen angestellten Schlüsse. Es sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß hier leider nur die ansteigenden Äste der Absorptionsbanden zum Vergleich herangezogen werden können. Es lassen sich also lediglich qualitative Schlüsse daraus ziehen.

## 2. Die Absorption des Hydroperoxyds und seiner Alkylderivate.

Berechnet man aus den in der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> angegebenen Molekularrefraktionen gemäß Fajans und Knorr die Oktett-Refraktionen der Peroxyd-Sauerstoffatome, so ergibt sich nachstehende Reihe, die parallel der oben für Wasser, Methanol und Dimethyläther angegebenen verläuft.



Vergleichen wir mit den Ergebnissen der Refraktionsmessungen die Absorption der Peroxyde, so finden wir auch hier die Bestätigung unserer obigen Überlegungen. Figur 1 zeigt die Absorptionskurven für  $\text{H.OO.H}$ <sup>17)</sup>,  $\text{CH}_3.\text{OO.H}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OO.H}$  in wäßriger Lösung. Abszissen sind die Wellenlängen in Å-Einheiten, Ordinate ist der Logarithmus des dekadischen Extinktionskoeffizienten. Bei Ersatz des einen H-Atoms im Hydroperoxyd durch  $\text{CH}_3$  rückt die Absorption, entsprechend der Verfestigung der Elektronen-Hüllen der Sauerstoffatome, nach kürzeren Wellen. Fig. 1 zeigt ferner

<sup>14)</sup> Man vergleiche die Arbeit von K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 39 [1929].

<sup>15)</sup> Auf den Einfluß der Abschirmung hat G. Scheibe bereits B. **59**, 2619 [1926] aufmerksam gemacht. Siehe auch G. Scheibe und E. Lederle, l. c.

<sup>16)</sup> Es sei jedoch bedacht, daß das normale C-Oktett selbst am stärksten deformiert ist, und es besteht die Möglichkeit, daß bei weiterer Ausdehnung der Versuche alternierende Effekte beobachtet werden, wie sie H. Meerwein, A. **419**, 121 [1919], bei seinen Arbeiten über die Pinakolin-Umlagerung annimmt und sie auf Grund der Absorption des Methyl-isoamyl-ketons (Wolf, l. c.) zu vermuten sind.

<sup>17)</sup> siehe auch V. Henri und R. Wurmsler, Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1012 [1913]. Ferner H. C. N. Urey, L. H. Dawsey und F. O. Rice, Jour. Amer. chem. Soc. **51**, 1371 [1929].

auch noch die Kurve für Dimethylperoxyd, allerdings in Hexan-Lösung<sup>18)</sup>, da seine Löslichkeit in Wasser nicht ausreichend ist. Hier läßt der Ersatz

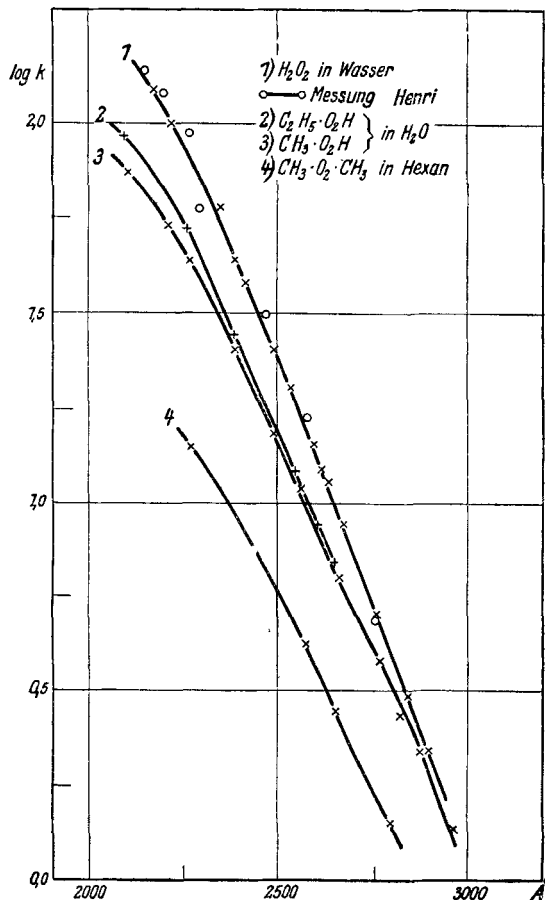


Fig. 1.

auch des letzten H-Atoms des Hydroperoxyds die Absorption noch weiter ins kurzwellige Ultraviolett rücken, entsprechend der stärkeren Verfestigung, die durch Herausnehmen des H-Kernes aus der Elektronen-Hülle des einen Sauerstoffatoms und Anlagerung einer Methylgruppe bewirkt wird.

Wir haben hier also qualitativ die gleichen Effekte wie in der Reihe  $H \cdot CHO - CH_3 \cdot CHO - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ , doch scheinen sie bedeutend größer zu sein als dort, was auf eine größere Polarisierbarkeit der Peroxyd-Sauerstoffatome schließen läßt. In Fig. 2 können wir den Einfluß der Substitution eines H-Atoms in einer  $CH_3$ -Gruppe auf die Peroxydgruppe verfolgen. Es sind die Absorptionskurven der Hexan-Lösungen von  $CH_3 \cdot OO \cdot CH_3$ ,  $C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot CH_3$  und  $C_2H_5 \cdot OO \cdot C_2H_5$  eingetragen. Wie oben für Aceton, Methyl-äthyl-

<sup>18)</sup> Gemäß den obigen Ausführungen ist die Lage in Wasser weiter im Ultraviolett anzunehmen; siehe auch Figur 3 (Monomethylperoxyd in Heptan und Wasser).

und Diäthylketon angegeben ist, rückt in der Reihenfolge der Aufzählung die Absorption nach längeren Wellen; die Verschiebung ist von Aceton zu Methyl-äthyl-keton größer als von hier zum Diäthylketon. Das Gleiche läßt sich auch für die drei Peroxyde feststellen. Die Substitution eines  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe bedingt eine stärkere Auflockerung der Elektronen-Hülle des Chromophors, als der Hälfte der Lockerung bei  $\alpha, \alpha'$ -Substitution entspräche. Betrachten wir die Absorption des Monoäthylperoxyds (Fig. 1), so finden wir, daß sich durch die Verfestigung der Elektronen-Hülle des der OO-Gruppe benachbarten C-Atoms der deformierende Einfluß auf den „Chromophor“ vermindert; die Absorption rückt wieder nach längeren Wellen, doch wird die Lage der Absorptionsbande des  $H_2O_2$  noch nicht erreicht.

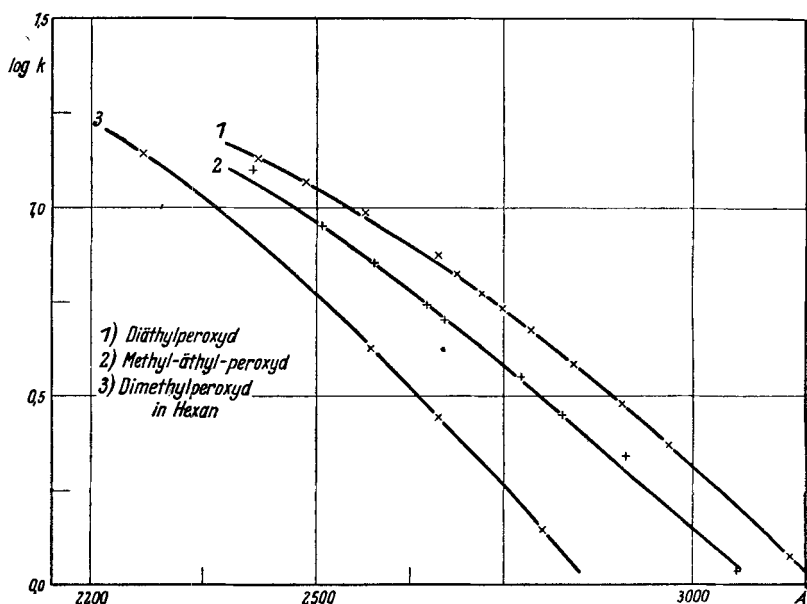


Fig. 2.

### 3. Hydroperoxyd, Monomethyl- und Monoäthyl-hydroperoxyd in alkalischen Lösungen.

Da die H-Atome des Hydroperoxyds, Monomethyl- und Monoäthyl-hydroperoxyds auch durch Metalle ersetzbar sind, so ist eine Untersuchung der Absorption der Salzlösungen dieser Peroxyde von großem Interesse.

Die wäßrigen Lösungen der Alkalisalze des Hydroperoxyds sind weitgehend hydrolysiert. Außerdem ist es schwer, optisch reine Alkaliperoxyde herzustellen. Wir setzten deshalb zu den wäßrigen Lösungen der Hydroperoxyde eine entsprechende Menge reiner Alkalilaugen. In der wäßrig-alkalischen Lösung des Hydroperoxyds sind die Anionen  $(O_2)^{-}$  und  $(HO_2)^{-}$  anzunehmen<sup>19)</sup> neben  $H_2O_2$  und NaOH. Das Gleichgewicht ist abhängig

<sup>19)</sup> J. D'Ans und W. Friedrich, Ztschr. anorgan. Chem. **73**, 325 [1912].



von der Hydroperoxyd- und der Alkali-Konzentration. Calvert<sup>20)</sup> gibt an, daß sich bei großem H. OO. H-Überschuß  $H_2O_2$  und NaOH im Verhältnis 1.5 : 1 verbinden zu „ $NaO_2$ “, wobei  $(O_2)^-$  als einwertiges Anion auftreten

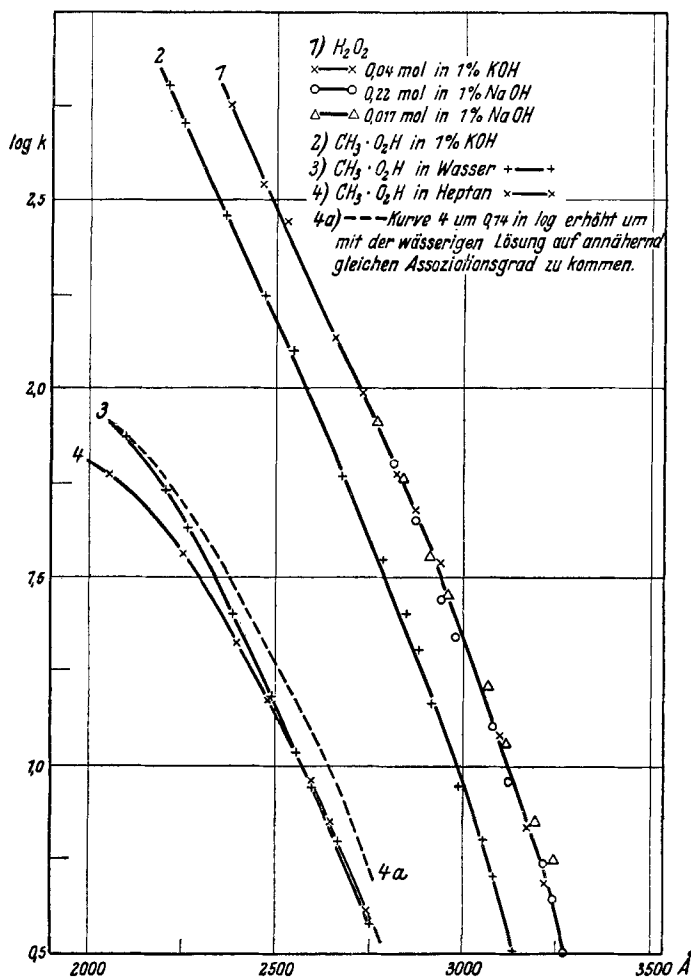


Fig. 3.

soll. Die Annahme eines einwertigen negativen  $(O_2)^-$ -Ions in Lösung ist jedoch aus elektronen-theoretischen Bedenken abzulehnen. Es handelt sich in den beobachteten Fällen vielleicht um Lösungen von den sog. Alkali-tetroxyden<sup>21)</sup>, auf die die Untersuchungen ebenfalls noch ausgedehnt werden sollen.

<sup>20)</sup> H. T. Calvert, Ztschr. physikal. Chem. **38**, 513 [1901].

<sup>21)</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 176 [1880], [7] **22**, 433 [1901].

Von Joyner<sup>22)</sup> wurde das Ion  $(\text{HO}_2)^-$  nachgewiesen und eingehend untersucht. Ein einwandfrei sicherer Nachweis des Ions  $(\text{O}_2)^{--}$  erfolgte bisher noch nicht. Wir sind nun wohl berechtigt anzunehmen, daß bei sehr starkem Alkali-Überschuß fast nur  $(\text{O}_2)^{--}$  in der Lösung vorliegt. Dieser Grenzfall schien uns für unsere Messungen am geeignetsten zu sein.

Fig. 3 bringt die Absorption des Hydroperoxyds in verdünnter Natronlauge und Kalilauge, sowie in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Absorptionskurven in Natronlauge und Kalilauge unterscheiden sich nicht voneinander, sie liegen um etwa  $5000\text{ cm}^{-1}$  weiter nach längeren Wellen als die Absorption des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser.

Wir schreiben die beobachtete Absorption dem  $\text{O}_2^{--}$ -Ion zu, wie auch aus der Übereinstimmung der Absorption in NaOH und KOH hervorgeht. Wenn die Bande auch bei Verdünnung eine ganz geringe Rotverschiebung erleidet, so ist der Gehalt an  $\text{HO}_2^-$  sicher nur sehr gering. Zur Kontrolle, ob etwa Zersetzung stattfand, wurden diese Lösungen nach der Absorptionsaufnahme angesäuert, wobei wieder angenähert die Absorption der reinen Peroxyde gefunden wurde. Die kleinen Differenzen sind wohl auf die polarisierenden Wirkungen der in geringem Überschuß zugesetzten Säure und der vorhandenen Alkali- und Sulfat-Ionen zurückzuführen.

Die Verschiebung der Absorption gegenüber dem neutralen  $\text{H}_2\text{O}_2$  besagt, daß die Elektronen-Hüllen im Ion  $\text{O}_2^{--}$  bedeutend mehr aufgelockert sind. Dies entspricht auch den Feststellungen von Fajans und Knorr aus der Refraktion von  $\text{O}^{--}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , denen hier  $\text{O}_2^{--}$ ,  $\text{HO}_2^-$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber zu stellen wären. Vergleiche mit den Halogen-Ionen, Halogenwasserstoffen usw. sind hier leider nicht möglich, da bei einatomigen Ionen die „Resonanzlinie“ in Wegfall kommt, denn es wird hier als Folge der Lichtabsorption sofort ein Elektron abgetrennt, wie Franck und Scheibe<sup>23)</sup> gezeigt haben. Wollte man statt dessen Absorptionsbanden vergleichen, die der Abtrennung eines Elektrons zuzuschreiben sind, so müßte man auch hier Überlagerungs-Effekte, verursacht durch verschiedene Hydratations-Arbeiten und Elektronen-Affinitäten, ausschalten, um die Deformations-Zustände der einzelnen Oktette kennen zu lernen. In unserem Fall jedoch zeigt die Ähnlichkeit der Absorptionskurven, daß ein derartiger Vergleich erlaubt ist.

Die Absorption von Monomethyl- und Monoäthylhydroperoxyd in alkalischer Lösung fügt sich sinngemäß ein, wir beobachteten die Absorptionsbanden der Ionen  $\text{CH}_3\text{.OO}^-$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OO}^-$ . Nach dem Neutralisieren der Lösungen mit verd. Schwefelsäure wird auch hier die ursprüngliche Absorption der Peroxyde wieder hergestellt.

#### 4. Schlüsse aus der Absorption auf die Konstitution der Peroxyde.

Überblicken wir die Ergebnisse der Absorptionsmessungen, so können wir zunächst feststellen, daß in der Anordnung der Elektronen bei allen betrachteten Peroxyden kein prinzipieller Unterschied sein kann. Wir können jedoch deutlich zwei Gruppen erkennen, nämlich die der Hydroperoxyde, der die der Dialkylperoxyde gegenübersteht.

Die Absorptionsbanden dieser beiden Gruppen lassen hinsichtlich ihrer Lage zueinander im Spektrum gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen, die in

<sup>22)</sup> R. A. Joyner, Ztschr. anorgan. Chem. **77**, 103 [1912].

<sup>23)</sup> J. Franck und G. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. (Haber-Band) **139**, 22 [1928]; G. Scheibe, Ztschr. Elektrochem. **34**, 301 [1928].

Deformations-Wirkungen ihre Begründung finden; indessen sind die Neigungen der Absorptionskurven der beiden Gruppen verschieden. Die Absorptionskurven der ersten Gruppe erscheinen bedeutend steiler. Daraus darf nun aber nicht ohne weiteres auf eine Verschiedenheit in der Konstitution geschlossen werden, sondern der Grund dafür ist im Einbau der H-Atome in die Elektronen-Hülle der Sauerstoffatome zu suchen. Es ist anzunehmen, daß dadurch die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von Elektronen auf andere Quanten-Bahnen bei der Lichtabsorption erhöht wird, wir erhalten eine größere  $p$ -Zahl für die Dispersionsformel. Diese Annahme dürfte die beobachteten Verschiedenheiten hinreichend gedeutet haben.

Die Absorption der Ionen  $O_2^{--}$ ,  $CH_3.O_2^-$  und  $C_2H_5.O_2^-$  erweist sich als sehr ähnlich der der entsprechenden Peroxyde, die Kurven sind zwar weit nach längeren Wellen verschoben, doch bleiben ihre Neigungen gleich, wie das aus folgendem Grund zu erwarten ist: Die Zahl der Elektronen der Peroxydgruppe bleibt dieselbe, lediglich die positiven Ladungen nehmen ab, es entsteht dadurch größere Lockerung der Elektronen-Hüllen, die sich in der Verschiebung nach längeren Wellen äußert.

##### 5. Polarität und Dipolmomente der Peroxyde und Rückschlüsse auf die Struktur der Peroxydgruppe.

Systematische Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von Hydroperoxyd oder seiner Derivate liegen noch nicht vor. Es existiert lediglich eine Messung der Dielektrizitätskonstante einer 45,9-proz. wäßrigen Lösung von  $H_2O_2$  durch Calvert<sup>24)</sup>, der aus der Dielektrizitätskonstante von 84,7 dieser Lösung gemäß der Mischungsregel für das reine  $H_2O_2$  eine Dielektrizitätskonstante von 92,8 errechnet. Wenn für Mischungen polarer Flüssigkeiten infolge von Assoziation und Solvat-Bildung die Mischungsregel nicht anwendbar ist, so kann doch wohl gesagt werden, daß das Hydroperoxyd sicherlich eine größere Dielektrizitätskonstante als Wasser hat. Daraus läßt sich schließen, daß das  $H_2O_2$  ein erhebliches Dipolmoment besitzen muß. Damit ist eine gestreckte Form des Moleküls, bei der die Atome alle auf einer Achse lägen, ebenso ausgeschlossen, wie man das vom Wasser-Molekül weiß<sup>25)</sup>. Aus der organischen Chemie ist bekannt, daß in ringförmigen Kohlenwasserstoffen der Kohlenstoff, bei dem je zwei Valenzrichtungen, falls keine Ringspannung besteht, einen Winkel von  $109^{\circ} 28'$  miteinander bilden, durch Sauerstoff ersetzt werden kann, ohne daß dabei die Spannungsverhältnisse im Ring sich wesentlich ändern. Man schließt daraus, daß beim Sauerstoff die beiden Valenzen ebenfalls zueinander gewinkelt liegen und einen Winkel von  $110^{\circ}$  einschließen<sup>26)</sup>. Wir können aus diesem Grund für  $H_2O_2$  ein Molekül-Modell annehmen, bei dem die Valenzlinien von Sauerstoff zu Wasserstoff um einen Winkel von  $70^{\circ}$  von der OO-Achse abweichen. Übertragen wir diese Vorstellungen auf die anderen Peroxyde, so können wir auch bei ihnen starke Polarität vermuten, die jedoch vom Hydroperoxyd über die Monoalkylperoxyde zu den Dialkylperoxyden abnehmen wird, ähnlich wie von Wasser über die Alkohole zu den Äthern,

<sup>24)</sup> H. T. Calvert, Ann. Phys. [4] **1**, 483 [1900].

<sup>25)</sup> F. Hund, Ztschr. Physik **31**, 81 [1925]; A. Eucken, Jahrb. Radioakt. Elektr. **16**, 361 [1920], Ztschr. Elektrochem. **26**, 377 [1920].

<sup>26)</sup> K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. B **3**, 128 [1929].

bei denen das Dipolmoment lediglich noch durch die Winkelung der Valenzen an Sauerstoff bedingt ist. Wie in Fig. 3 zu sehen ist, erleidet die Absorptionsbande des Monomethyl-hydroperoxyds in wäßriger Lösung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen gegenüber der Lösung in Heptan als Normallage. Der Unterschied wird etwas deutlicher, wenn man die beiden Kurven auf gleiche Höhe bringt, indem man so die verschiedenen Assoziationsgrade in beiden Lösungsmitteln berücksichtigt (unausgezogene Kurve.) Diese Überlegungen und die weitgehende Ähnlichkeit der Absorptionskurven aller Peroxyde und der Ionen  $O_2^{--}$ ,  $CH_3 \cdot O_2^-$  und  $C_2H_5 \cdot O_2^-$  lassen als wahrscheinlichstes Molekül-Modell der Peroxyde das nebenstehende er-

$$\begin{array}{c} \text{OO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$$

scheinen.

Damit ist jedoch zunächst noch nicht entschieden, ob die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen von nur einem Elektronen-Paar bewerkstelligt wird, oder ob die beiden Atome mehrere Elektronen-Paare gemeinsam besitzen. Auf Grund der chemischen Tatsachen und daraus, daß sich die Peroxydgruppe wie ein einheitlicher Chromophor verhält, wird man wohl eher zur letzten Annahme neigen. Von dem CO-Molekül wissen wir aus spektroskopischen Beobachtungen<sup>27)</sup>, daß es aus einem  $O^{6+}$  und einem  $C^{4+}$  besteht, die von gemeinsamer Elektronen-Hülle (einem vollständigen Oktett und zwei freien Elektronen) umgeben sind. Das Gleiche läßt sich auch auf die CO-Gruppe übertragen, wie sich aus Messungen der Absorption und der Dipolmomente von aliphatischen Ketonen ergab<sup>28)</sup>. Die vollkommene Analogie hinsichtlich Refraktion und Absorption, insbesondere bezüglich der gleichen Substitutions-Effekte, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die Peroxydgruppe aus 2  $O^{6+}$  mit gemeinsamer Elektronen-Hülle besteht.

## 6. Meßmethode.

Die Absorptionsmessungen erfolgten mit dem Zeißschen Quarz-Spektrographen für Chemiker nach der bekannten Methode<sup>29)</sup> mit rotierendem Sektor, Hüfnerschem Rhombus und Scheibeschem Cüvettenatz. Der Fehler dieser Methode beträgt im allgemeinen höchstens  $\pm 2\%$  des Extinktionskoeffizienten; im vorliegenden Fall dürfte er jedoch teilweise höher sein, da die Messungen im kurzwelligen Ultraviolett erfolgten und außerdem trotz ständiger Kontrollaufnahmen geringe Fehler durch Zersetzung der Peroxyde im Licht aufgetreten sein können. Die zur Lösung der Peroxyde verwandten Lösungsmittel wurden in der üblichen Weise gereinigt. Die zur Verwendung gelangten Substanzen waren so gut wie möglich bis zu optischer Konstanz gereinigt. Geringes Ausbiegen der Kurven von Methyl-hydroperoxyd lassen jedoch noch auf Spuren von nicht vermeidbaren Verunreinigungen schließen.

### Zusammenfassung.

1. Es wird auf weitgehende Analogie in Refraktion und Absorption bei Ketonen und Peroxyden hingewiesen.

<sup>27)</sup> R. T. Birge, Phys. Rec. **28**, 1157 [1926]; R. Mecke und M. Guillery, Physikal. Ztschr. **28**, 479, 514 [1927].

<sup>28)</sup> K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 39 [1929].

<sup>29)</sup> G. Scheibe in Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2/II [1929]; B. **58**, 586 [1925].

2. Die Deformations-Effekte durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen auf den Chromophor werden studiert; dabei wird gefunden, daß Ersatz von H durch CH<sub>3</sub> am Chromophor selbst eine Verfestigung bedingt, während Verfestigung direkt benachbarter Oktette eine Auflockerung der Elektronen-Hülle des Chromophors zur Folge hat.

3. Die „Deformations-Energie“ verursacht durch Ersatz von H durch CH<sub>3</sub> beträgt bei der CO-Gruppe ca. 2 kcal/Mol.

4. Es wird die Ultraviolett-Absorption des Hydroperoxyds und einiger Alkyl-derivate gemessen und weitgehende Ähnlichkeit zwischen den einzelnen Absorptionskurven gefunden.

5. Durch die Absorption wird die Existenz der Ionen O<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>·O<sub>2</sub><sup>-</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub><sup>-</sup> nachgewiesen.

6. Die Polarität der Peroxyde wird diskutiert und eine Konstitutionsformel vorgeschlagen, bei der die beiden Sauerstoffkerne in gemeinsamer Elektronen-Hülle sitzen und die Valenzrichtungen zu den Wasserstoffatomen bzw. Alkylgruppen um einen Winkel von etwa 70° von der OO-Achse abweichen.

Hrn. Prof. Dr. G. Scheibe danken wir für die liebenswürdige Überlassung der Apparatur und für seine wertvollen Ratschläge.

#### 408. Julius v. Braun und Wilhelm Reinhardt: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe, IV.: Die optisch aktiven Isopropyl-bernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Die erste Etappe auf dem Wege, der von der aktiven (rechtsdrehenden) β-Isopropyl-adipinsäure aus rechtsdrehendem Limonen zu einer der aktiven Weinsäuren zu führen hat, muß, wie dies in der II. Mitteilung<sup>1)</sup> auseinandergesetzt worden ist, in der künstlichen Darstellung der beiden aktiven Isopropyl-bernsteinsäuren bestehen. Wir konnten diese Darstellung, ausgehend von der inaktiven Isopropyl-bernsteinsäure, mit Hilfe von Strychnin durchführen, nachdem mit Brucin und Cinchonin angestellte Vorversuche uns wenig befriedigende Ergebnisse geliefert hatten.

Die *d*, *l*-Isopropyl-bernsteinsäure läßt sich, ausgehend vom α-Brom-isovaleriansäure- und Natrium-malonsäure-ester<sup>2)</sup>, leicht in größerer Menge darstellen; sie siedet — im Gegensatz zu Semmlers Angabe<sup>3)</sup> (212° unter 12 mm) — unter 15 mm bei 130°, geht dabei aber weitgehend in ihr Anhydrid über; beim Versetzen des wasserhellen, nur langsam krystallisierenden Destillats mit konz. Salzsäure erhält man in wenigen Augenblicken die Säure als farblose Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Wasser scharf bei 116° schmilzt. Ihre Löslichkeit in Wasser von Raumtemperatur ist (im Gegensatz zur Löslichkeit der aktiven Komponenten, vergl. unten) gering, denn 100 g einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten nur 6.27 g. Dieser Löslichkeits-Unterschied, in Verbindung mit dem viel geringeren Unterschied der Löslichkeiten der Strychninsalze, bedingte das folgende, etwas langwierige Trennungs-Verfahren:

1 Mol. Säure (A) und die 13-fache Menge Wasser wurde auf dem Wasserbade angewärmt und 2 Mol. Strychnin eingerührt. Nachdem alles in Lösung

1) B. 62, 1050 [1929].

2) Beilstein, II 680.

3) B. 33, 2457 [1900].