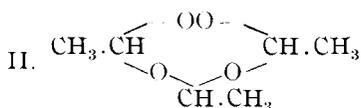
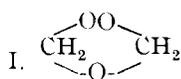


146. Alfred Rieche und Richard Meister:
Über Peroxyde des Formaldehyds. Pertrioxymethylen und Tetra-
oxymethylen-diperoxyd (X. Mitteil. über Alkylperoxyde).

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

(Eingegangen am 30. März 1933.)

Von Peroxyden der Formaldehyd-Reihe sind bisher nur das Di-oxymethylperoxyd bekannt, das durch Addition von 2 Mol. Formaldehyd an Wasserstoffperoxyd gebildet wird, sowie einige Oxymethylalkylperoxyde, entstanden durch Addition von Formaldehyd an Alkylhydroperoxyde¹⁾. Allerdings könnte man auch das monomolekulare (I), sowie das mehrfachmolekulare Äthylen-ozonid als peroxydisches Derivat des Formaldehyds ansehen, geht doch z. B. das erstere bei längerem Aufbewahren in Polyoxymethylen über²⁾.



Das Äthylen-ozonid gehört zu den peroxydischen cyclischen Acetalen, von denen wir in der Acetaldehyd-Reihe verschiedene herstellen konnten, wie z. B. den Monoperparaldehyd³⁾ (II). Die äußerst hohe Explosivität des Äthylen-ozonids läßt erwarten, daß alle Verbindungen, die die Peroxymethylengruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{OO}-$ enthalten, sehr zersetzlich und besonders explosiv sind. So wenig einladend deshalb vom präparativen Gesichtspunkt aus eine Untersuchung der sich vom Formaldehyd ableitenden Peroxyde auch schien, so besitzen doch gerade diese Peroxyde eine ganz besondere Bedeutung im Hinblick auf andere Probleme, z. B. das der Assimilation. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß irgendein Formaldehydperoxyd als Zwischenprodukt der Umwandlung von Kohlensäure in Formaldehyd auftritt.

Eine Methodik, die die Gewinnung und Untersuchung von cyclischen Peroxyden mit Peroxymethylengruppen möglich erscheinen ließ, hatte sich bereits bei unseren Untersuchungen über Peroxyde mit Äthylidengruppe ergeben⁴⁾.

I. Bis-oxymethyläther des Di-oxymethylperoxyds.

Die Anlagerungsfähigkeit von Formaldehyd an Wasserstoffperoxyd ist mit der Aufnahme von 2 Mol. Formaldehyd, also der Bildung von Di-oxymethylperoxyd noch nicht erschöpft. Läßt man nämlich weitere 2 Mol. Formaldehyd in ätherischer Lösung auf Di-oxymethylper-

¹⁾ Baeyer u. Villiger, B. **33**, 2485 [1900]; Wieland u. Wingler, A. **431**, 301 [1923]; Rieche, B. **63**, 2642 [1930]; Über stickstoff-haltige Peroxyde aus Formaldehyd s. v. Girsowald u. Siegens, B. **54**, 490 [1921].

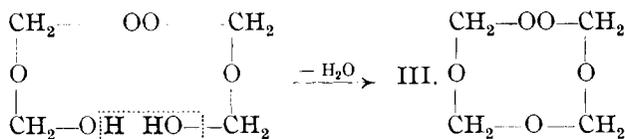
²⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde u. Ozonide [Steinkopff, 1931], S. 80.

³⁾ B. **65**, 1274 [1932].

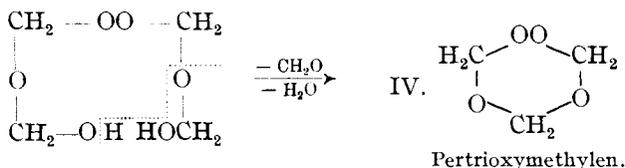
⁴⁾ B. **64**, 2335 [1931], **65**, 1274 [1932].

2. Pertrioxymethylen.

Wenn man aus obiger Dimethylolverbindung durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd Wasser abspaltet, sollte unter Ringschluß Tetraoxy-methylen-monoperoxyd (III) entstehen:



Diese Verbindung bildet sich anscheinend jedoch nur in geringer Menge. Hauptprodukt der Reaktion ist vielmehr Pertrioxymethylen (IV):



Es erfolgt also Abspaltung von Formaldehyd und Wasser.

Zur Durchführung des Ringschlusses unter Wasser-Abspaltung aus der Dimethylolverbindung behandelt man deren ätherische Lösung längere Zeit mit Phosphorpentoxyd. Nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein wasser-unlösliches, dünnflüssiges Öl, das sich in zwei Fraktionen trennen läßt, eine flüchtige, die bei 35–36°/12 mm siedet, und ein nicht flüchtiges, dickflüssiges Öl. Mit dem flüchtigen Öl geht eine kohlenstoffreichere Verbindung über, die nur sehr schwer durch mehrfaches Fraktionieren abgetrennt werden kann.

Die mehrmals im Vakuum fraktionierte Verbindung besitzt nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$. Wir halten sie für das peroxydische Analogon des Trioxymethylens: Pertrioxymethylen (IV). Die Verbindung entspricht in ihrem Bau zugleich dem von uns vor kurzem beschriebenen Monoperparaldehyd (II).

Die Dichte ist bei 16.7° 1.2765, der Brechungsindex bei derselben Temperatur $n_{\text{NaD}} = 1.4216$. Daraus ergibt sich die Molekularrefraktion = 21.086. Der unter Verwendung der Inkremente für 4 Äther-Sauerstoffatome berechnete Wert ist 20.424. Hieraus folgt eine Exaltation von 0.66, die das Vorliegen einer Peroxydgruppe beweist⁸⁾.

Pertrioxymethylen ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol und Äther. Seine Dämpfe riechen zunächst angenehm, nach kurzer Zeit tritt scharfes Stechen in den Atmungsorganen auf, offenbar weil auf den feuchten Schleimhäuten durch Hydrolyse Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd frei werden.

Pertrioxymethylen ist recht explosiv. Beim Überhitzen im Reagensglas detoniert es mit lautem Knall. Dabei bildet sich ein weißes Sublimat von Poly-oxymethylen.

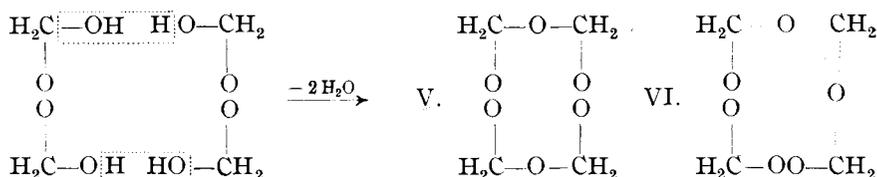
⁸⁾ Über Refraktion der Peroxydgruppe siehe A. Rieche, B. **62**, 218 [1929], sowie Lederle u. Rieche, B. **62**, 2573 [1929].

Die nach dem Abdestillieren des Pertrioxymethylens verbleibenden Rückstände ergeben ein Molekulargewicht von 133 und Analysenwerte von 36.4% C und 6.7% H und enthalten deshalb wahrscheinlich Pertetraoxymethylen (III) neben höheren Polyoxymethylen-peroxyden und niedrigmolekularen Zersetzungsprodukten.

3. Tetraoxymethylen-diperoxyd.

Bei der intensiven Einwirkung von Phosphorperoxyd auf eine ätherische Lösung von Di-oxymethylperoxyd wird nach dem Abdunsten des Äthers ein krystallisiertes Peroxyd erhalten, das im Gegensatz zum Ausgangs-Körper unlöslich in Wasser und schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Das Peroxyd läßt sich aus Äther umkrystallisieren. Die farblosen, glitzernden Krystalle detonieren auf Reibung, Stoß und Wärme mit beispielloser Gewalt. Im Kupferblock erhitzt, detoniert der Körper bei 94°, ohne vorher zu schmelzen.

Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung sowie verschiedene Reaktionen ergaben, daß der krystallisierte Körper Tetraoxymethylen-diperoxyd (V) ist. Seine Bildung erfolgt durch Abspaltung von Wasser aus 2 Mol. Di-oxymethylperoxyd folgendermaßen:



Analyse des Tetraoxymethylen-diperoxyds durch Mikro-Naßverbrennung: Die Verbrennung eines Körpers von so großer Brisanz nach den üblichen Methoden ist natürlich ganz unmöglich. Wir konnten viele, auch hochexplosive Peroxyde, nach der Pregl'schen Mikro-methode analysieren. Hier war auch diese Methode nicht geeignet. Schon 2—3 mg Substanz, die mit Kupferoxyd oder indifferenten Stoffen, wie Bariumsulfat, vermischt waren und im Porzellanschiffchen in einem beiderseits offenen kurzen Rohr vorsichtig erwärmt wurden, detonierten unter Feuer-Erscheinung mit solcher Gewalt, daß das dickwandige Rohr an der Stelle, wo das Schiffchen stand, zertrümmert und das Schiffchen völlig zersplittert wurde.

Schließlich gelang es aber, die Substanz nach der kürzlich von Lieb und Krainick⁹⁾ veröffentlichten Methode der Mikro-Naßverbrennung zur Analyse zu bringen.

Allerdings mußte diese Methode etwas modifiziert werden, da Tetraoxymethylen-diperoxyd auch durch Silberbichromat-Schwefelsäure explosions-artig zersetzt wird, so daß bei Verwendung der Liebschen Apparat in ihrer ursprünglichen Form CO₂-Verluste unvermeidbar waren. Gute Resultate wurden erzielt durch Verwendung eines Zersetzungskölbchens mit seitlichem Schwertansatz, in welchen die Oxydations-säure vor Beginn der Verbrennung gefüllt wurde. Es war auf diese Weise möglich, in völlig geschlossener Apparatur durch Neigen des Kölbchens die Säure zur Substanz fließen zu lassen, ohne daß Gase entweichen konnten. Da die Zersetzung des Peroxyds beim Zusatz der Oxydationsmischung explosions-artig verläuft, besteht die Gefahr, daß die Verbrennung zum Teil nur bis zu Kohlenoxyd und Ameisensäure führt, die gasförmig

⁹⁾ Mikrochemie, Band IX [1931], 367.

durch das vorgelegte, sehr kurze Verbrennungsrohr entweichen könnten. Daher wurde statt des von Lieb und Krainick verwendeten kurzen Verbrennungsrohres mit Silberwolle und Platin-Katalysator ein mit Kupferoxyd-Bleichromat beschicktes langes Verbrennungsrohr, wie es für die C-H-Bestimmung nach Pregl gebraucht wird, zwischen Zersetzungskölbchen und die Barytlaug enthaltende Vorlage geschaltet. Ferner fanden wir, daß der Sauerstoff-Druck eines Gasometers von 60–70 cm Wasserhöhe nicht ausreicht, um gegen Ende des Versuchs den Sauerstoff-Strom in Gang zu halten, wenn die Poren des Gasverteilers teilweise durch Bariumcarbonat verstopft sind. Es wurde daher eine größere Tauchglocke von 150 cm Länge nach dem Vorbild der von Pregl zur Druck-Regulierung bei der C-H-Bestimmung verwendeten kleinen Tauchglocken konstruiert. Nach Füllung mit der Bombe liefert dieser „Gasometer“ einen genügend starken Druck.

Die Mikro-Naßverbrennung nach Lieb und Krainick dürfte sich mit den von uns durchgeführten kleinen Abänderungen allgemein für die Kohlenstoff-Bestimmung bei hochexplosiven Körpern ganz vorzüglich eignen.

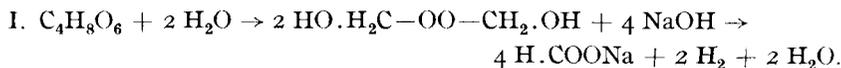
Die Analysen stimmten mit großer Genauigkeit auf die Formel $C_4H_8O_6$. Das Molekulargewicht wurde in Benzol zu 148, in Dioxan zu 166 gefunden, berechnet ist 152.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff beträgt jodometrisch bestimmt nur 11,3%, mittels Titantrichlorids 14,36%, berechnet sind 21,1%. Es reagieren also nur 70% des aktiven Sauerstoffs mit Titantrichlorid, was offenbar die Folge einer nebenher verlaufenden hydrolytischen Spaltung des Moleküls in Formaldehyd und Ameisensäure ist.

Detonationen des Tetraoxymethylen-diperoxyds: Das Peroxyd ist äußerst druck- und reibungsempfindlich. Je größer die Krystalle, desto druckempfindlicher sind sie. So explodierten einmal etwa 100 mg auf einem Uhrglas beim Berühren mit einem Metallspatel unter gewaltiger Detonation, wobei das Glas zu feinstem Staub zerschlagen und die Auflagestelle auf dem Tisch eingebault wurde. Reibt man etwa 5–10 mg des Peroxyds mit dem Metallspatel auf einem Tonteller, so explodiert es mit lautem Knall unter Feuer-Erscheinung. Durch den Tonteller wird an der Auflagestelle ein kleines kreisrundes Loch geschlagen. Die Brisanz der Explosion ist so groß, daß Luft sich wie ein fester Körper verhält, nicht ausweicht und deshalb die Unterlage zerstört wird. Beim Erhitzen einer winzigen Menge von der Größe eines Stecknadelkopfes im Reagensglas über der Flamme tritt heftige Explosion ein unter völliger Zertrümmerung des Glases. Nach monatelangem Liegen an der Luft und auch in feuchtem Zustand verliert die Verbindung ihre Explosivität nicht.

Reaktionen des Tetraoxymethylen-diperoxyds: Nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung käme für die Verbindung auch die unsymmetrische Formel VI in Frage. Auf Grund der Bildungsweise ist diese jedoch sehr unwahrscheinlich.

Die Spaltung mit Alkali müßte, falls zunächst Hydrolyse in 2 Mol. Di-oxymethylperoxyd stattfindet, zu Ameisensäure führen, also in den bekannten Zerfall des Di-oxymethylperoxyds einmünden:

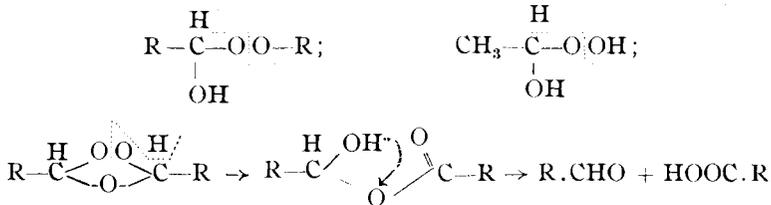


Die Alkali-Spaltung verläuft aber nicht in diesem Sinne. Auch findet kein ausschließlicher Zerfall in 2 Mol. Ameisensäure und 2 Mol. Formaldehyd statt.

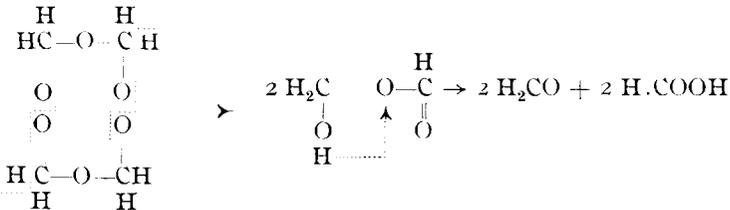


Nach der ersten Reaktion müßten 121% Ameisensäure entstehen. Gefunden wurden 85%. Außerdem ist die Wasserstoff-Entwicklung so schwach, daß die obige Reaktion nur in geringem Maße vor sich gehen kann. Die zweite Reaktion müßte 60% Ameisensäure neben 40% Formaldehyd liefern. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Reaktion auf dieser Stufe nicht stehen bleibt, sondern ein Teil des Formaldehyds nach der Cannizzaroschen Reaktion ebenfalls Ameisensäure neben Methylalkohol bildet. Die beiden, eben diskutierten Reaktionen werden sich überlagern, wobei wahrscheinlich Reaktion II überwiegt.

Dagegen entspricht der Verlauf der Spaltung des Tetraoxymethylen-diperoxyds mit Ferrosulfat eindeutig der von uns gewählten Formulierung. Zahlreiche Spaltversuche an Alkylperoxyden haben ergeben, daß durch Peroxydgruppen am selben Kohlenstoff befindliche Wasserstoffatome beweglich gemacht werden. Diese können unter Umständen durch Alkali sogar als gasförmiger Wasserstoff abgespalten werden. Die Bildung von Wasserstoff tritt immer dann ein, wenn außer der —OO— Gruppe noch eine OH-Gruppe an einem Methylen-Kohlenstoffatom sitzt, so daß Ameisensäure entstehen kann. In diesem Sinne zerfallen z. B. Di-oxymethylperoxyd¹⁰⁾ und Oxy-dimethylperoxyd¹¹⁾. Durch geeignete Katalysatoren, besonders Fe⁺⁺-Salz, kann aber das „aktive Wasserstoffatom“ auf reduzierbare Molekülteile übertragen werden, also etwa auf die Peroxydgruppe selbst. Dann haben wir eine Oxydo-reduktion, die entweder wie beim Diäthylperoxyd¹²⁾ zwischen 2 Mol. oder wie bei Mono-oxydialkylperoxyden¹³⁾ oder beim Oxyäthylhydroperoxyd¹⁴⁾ und schließlich auch bei Ozoniden¹⁵⁾ innerhalb desselben Moleküls vor sich gehen kann:



Entsprechend den eben erläuterten Formen des Zerfalls von Peroxyden durch Fe⁺⁺-Salz müßte ein Körper, der wie Tetraoxymethylen-diperoxyd 2 Oxymethylen- und 2 Peroxymethylengruppen enthält, in 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Ameisensäure gespalten werden. Diese Spaltung lehnt sich eng an den oben erwähnten katalytischen Zerfall der Ozonide an:



¹⁰⁾ Wieland u. Wiegler, A. **431**, 301 [1923]. ¹¹⁾ A. Rieche, B. **63**, 2647 [1930].

¹²⁾ Wieland u. Chrometzka, B. **63**, 1028 [1930].

¹³⁾ A. Rieche, B. **63**, 2647 [1930]. ¹⁴⁾ Rieche u. Meister, B. **64**, 2330 [1931].

¹⁵⁾ A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. **45**, 452 [1932].

Wenn man eine Äther-Lösung des Peroxyds mit einer wäßrigen Ferrosulfat-Lösung unterschichtet, 2 Tage stehen läßt und unter Zusatz von Phosphorsäure weitgehend abdestilliert, so findet man im Destillat 78% der nach obigem Schema berechneten Menge Ameisensäure und 110% d. Th. Formaldehyd. Die Werte lassen erkennen, daß ein Teil des peroxydischen Sauerstoffs vom Ferrosalz verbraucht wurde, was eine Minderung der Ameisensäure- und eine Vermehrung der Formaldehyd-Menge bedeutet. Jedoch ergibt sich aus der Reaktion unzweifelhaft, daß das Verhältnis von Peroxymethylen-: Oxymethylengruppen = 1 ist.

Auch in den Ozoniden ist das Verhältnis Peroxyalkylden-: Oxyalkyldengruppen = 1:1. Man könnte Tetraoxymethylen-diperoxyd als dimolekulares Äthylen-ozonid bezeichnen, und es ist eigentlich zu erwarten, daß auch das monomere Äthylen-ozonid bei der Wasser-Abspaltung aus Di-oxymethylperoxyd entsteht, ebenso wie aus Di-oxyäthylperoxyd dimeres und monomeres Butylen-ozonid nebeneinander gebildet werden¹⁶⁾. Wegen seines niedrigen Siedepunktes kann monomeres Äthylen-ozonid unter den Versuchs-Bedingungen, die zu seinem Dimeren, dem Tetraoxymethylen-diperoxyd führen, nicht erhalten werden. Wir haben aber begründete Hoffnung, das einfachste Ozonid aus Di-oxymethylperoxyd unter anderen Versuchs-Bedingungen, vor allem durch Verwendung niedrigsiedender Lösungsmittel, doch noch gewinnen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von krystallisiertem Di-oxymethylperoxyd.

Formalin wird mit dem gleichen Volumen peroxyd-freien Äthers $\frac{1}{2}$ Stde. auf der Maschine geschüttelt. Nach Abtrennung der ätherischen Schicht schüttelt man dieselbe Formalin-Menge in gleicher Weise noch 2–3-mal aus und läßt dann die vereinigten ätherischen Auszüge einige Tage unter öfterem Umschütteln über geglühtem Natriumsulfat stehen. Analog verfährt man, ausgehend von säure-freiem PerhydroI, bei der Herstellung der ätherischen Wasserstoffperoxyd-Lösung. Der genaue Gehalt der getrockneten Formaldehyd-Lösung wird nach Blank und Finkenbeiner¹⁷⁾ bestimmt, wobei man der Reaktionsmischung soviel Wasser zusetzt, daß sich der Äther darin löst. Das Wasserstoffperoxyd wird mittels Kaliumpermanganats bestimmt. Die Werte liegen zwischen 3 und 4%.

Die entsprechend dem Verhältnis 2 Mol. Formaldehyd: 1 Mol. Wasserstoffperoxyd abgemessenen Äther-Lösungen werden zur Erzielung absoluter Trockenheit vor dem Zusammengießen über wenig P_2O_5 (ca. 5 g auf 100 ccm Lösung) etwa 30 Min. unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Man gießt dann vom Phosphorperoxyd ab und läßt die vereinigten Lösungen unter Verschuß mit einem P_2O_5 -Rohr ca. 15 Stden. stehen. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus einem Rundkolben mit kurzem, weitem Hals und eingeschliffener Kappe, die ein kurzes senkrecht Rohr zur Aufnahme der Capillare und einen seitlichen Ansatz zum Absaugen trägt, hinterbleibt bei einer Badtemperatur von 20° krystallisiertes Di-oxymethylperoxyd,

¹⁶⁾ Rieche u. Meister, B. 65, 1274 [1932]; Ztschr. angew. Chem. 45, 452 [1932].

¹⁷⁾ B. 31, 2979 [1898].

dem nur ganz wenig Öl anhaftet. Durch Abnutschen und Waschen mit wenig kaltem Äther wird das Präparat rein und trocken erhalten. Es läßt sich auch aus warmem Äther umkrystallisieren. Die Ausbeute beträgt 70 %.

Darstellung des Di-oxymethylperoxyd-bis-oxymethyläthers.

Man löst ca. 2 g kryst. Di-oxymethylperoxyd in 200 ccm peroxyd-freiem Äther und fügt die ätherische Lösung von 2 Mol. Formaldehyd hinzu. Nach Zusatz von 5 g P_2O_5 als Trockenmittel bleibt die Lösung gut verschlossen 15 Stdn. bei 0° stehen. Dann wird die vom P_2O_5 abgeessene Lösung aus dem vorstehend beschriebenen Schliffkolben bei 20° abgedunstet. Das als Rückstand hinterbleibende Öl zeigt anfangs geringe Gasentwicklung, die nach etwa 2-stdg. Evakuieren fast ganz aufhört.

7.397 mg Sbst.: 8.310 mg CO_2 , 4.779 mg H_2O .

$C_4H_{10}O_6$. Ber. C 31.17, H 6.49. Gef. C 30.65, H 7.23.

Jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: Die alkohol. Lösung von 0.1581 g Sbst. wurde zu einer 45° warmen Lösung von Jodkalium und Schwefelsäure in 200 ccm Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung blieb dann im verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln 18 Stdn. stehen. Bei der Titration wurden verbraucht: 18.23 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösg., entspr. 14.6 mg O, ber. 16.4 mg; gef. 89 % d. Th.

Darstellung von Pertrioxymethylen.

Man löst etwa 2 g krystallisiertes Di-oxymethylperoxyd in 200 ccm peroxyd-freiem Äther und gibt die ätherische Lösung von 2 Mol. Formaldehyd hinzu. Nach Zusatz von 5 g P_2O_5 läßt man die Lösung 20 Stdn. bei 0° stehen. Danach fügt man unter Eiskühlung und Umschütteln etwa 20 g P_2O_5 in mehreren Portionen zu und schüttelt die Reaktionsmischung, die sich in einer Glasstöpsel-Flasche befindet (der Stopfen ist mit zerflossenem P_2O_5 abgedichtet), 15 Stdn. auf der Maschine. Das Phosphorperoxyd haftet nach dieser Zeit infolge der Wasser-Aufnahme fest an der Wandung und hat sich dunkel gefärbt. Man setzt erneut etwa 5 g P_2O_5 zu, läßt 12 Stdn. im Eisschrank stehen und schüttelt noch 15 Stdn. Nun wird die Lösung vom P_2O_5 abgeossen und in der üblichen Weise mit Capillare bei 20° abgedunstet. Wenn die Hauptmenge des Äthers entfernt ist, legt man eine mit Kältemischung gekühlte Spirale vor; es verflüchtigt sich nämlich mit den Äther-Dämpfen ein ziemlich beträchtlicher Teil des Pertrioxymethylens. Der Rückstand wird noch etwa 10 Min. bei Zimmer-Temperatur evakuiert. Das hinterbleibende, etwas gelblich gefärbte Öl wird bei einer Bad-Temperatur von 60° und bei 12 mm abdestilliert. Etwa die Hälfte geht als farbloses, dünnflüssiges Öl über.

Das in der Kühlschlange aufgefangene Kondensat wird vom Äther durch Behandeln in einem Wasserbade von 50° bei gewöhnlichem Druck unter Vorschaltung einer mit Glasringen gefüllten Fraktionierkolonne befreit. Das zurückbleibende dünnflüssige Öl wird mit dem flüchtigen Teil des Rückstandes vereinigt. Das Rohprodukt wird nun bei einer Bad-Temperatur von 60° im Vakuum fraktioniert. Nach einem kurzen Vorlauf geht ein Teil konstant bei 35–36°/12 mm über; mehr als die Hälfte hinterbleibt als etwas dickflüssigerer Rückstand. Man fraktioniert das Destillat 2–3-mal bei derselben Bad-Temperatur. Es bleibt jedesmal ein schwerer flüchtiges Öl zurück,

dessen Menge sich jedesmal verringert. Die Siedetemperatur des flüchtigen Produkts hält sich unverändert auf 35—36°/12 mm.

5.137 mg Sbst. (3-mal fraktioniert): 6.500 mg CO₂, 2.767 mg H₂O. — 0.2650 g Sbst. in 14.11 g Benzol (K = 5100): Δ = 0.884°.

C₃H₆O₄. Ber. C 34.00, H 5.65, Mol.-Gew. 106.

Gef. „ 34.52, „ 6.02, „ 108.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs. a) Jodometrisch: Die alkohol. Lösung von 0.1337 g Sbst. wurde unter Umschütteln in 45° warme HJ-Lösung gegeben. Nach 20 Stdn. wurden verbraucht 5.53 ccm n₁₀-Thiosulfat-Lösg., entspr. 4.4 mg O = 3.31%; ber. 15.1% O. — b) Mittels Titantrichlorids: Die Lösung von 0.1114 g Sbst. in peroxyd-freiem Äther wurde mit 25 ccm Titantrichlorid-Lösung in CO₂-Atmosphäre 11 Stdn. geschüttelt. Der Überschuß des Titantrichlorids wurde dann mit Ferrichlorid-Lösung zurücktitriert. Verbr.: 5.86 ccm n₁₀-TiCl₃-Lösg. entspr. 4.7 mg O = 4.2%. Sowohl mit Jodwasserstoff als auch mit Titantrichlorid reagiert der aktive Sauerstoff des Pertrioxymethylens also nur unvollkommen.

Darstellung von Tetraoxymethylen-diperoxyd.

Man löst 2 Tle. kryst. Di-oxymethylperoxyd in etwa 300 Tln. über Natrium getrocknetem Äther und versetzt die Lösung unter Umschütteln und Kühlung mit Eis in kleineren Portionen mit ca. 20 Tln. Phosphor-pentoxyd. Die Mischung bleibt nun 12—15 Stdn. bei 0° unter Verschuß mit einem P₂O₅-Rohr stehen und wird dann nach erneutem Zusatz von etwa 10 Tln. P₂O₅ in einer Glasstöpsel-Flasche, deren Stopfen mit zerflossenem P₂O₅ abgedichtet ist, noch 2—3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Filtrieren dunstet man den Äther und andere flüchtige Produkte mit Capillare im Wasserbad von 15—20° ab. Als Rückstand erhält man einen farblosen, krystallisierten Körper, dem nur geringe Spuren Öl anhaften. Bei der Herausnahme der Krystalle aus dem Kolben und der weiteren Behandlung ist wegen Explosionsgefahr äußerste Vorsicht geboten (Schutzbrille!). Man übergießt den Rückstand im Kolben mit wenig kaltem Äther, bringt den Krystallbrei mit der Gummifahne, evtl. unter Zuhilfenahme eines Hornspatels, auf die Nutsche und saugt ab. Zur Reinigung werden die Krystalle auf der Nutsche mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Tetraoxymethylen-diperoxyd läßt sich aus Äther umkrystallisieren. Man vermeide vor allem, die Krystalle mit dem Spatel gegen den Nutschenrand zu drücken, da sonst schwere Detonationen unter Zertrümmerung der Gefäße ausgelöst werden können. Metallspatel dürfen überhaupt nicht verwendet werden.

Analyse durch Mikro-Naßverbrennung: In der folgenden Tabelle sind die Werte von 4 verschiedenen Substanzen zusammengestellt. Die bei der Titration verwendete n₁₀-Baryt-Lösg. ist in n₂₀-Baryt-Lösg. umgerechnet.

	1	2	3	4
Substanzmenge	5.286 mg	5.419 mg	5.289 mg	5.720 mg
Vorgelegt. n ₂₀ -Ba(OH) ₂	16.310 ccm	13.020 ccm	13.460 ccm	13.960 ccm
Zurücktitr. n ₂₀ -HCl	10.805 ..	7.310 ..	7.900 ..	7.975 ..
Verbr. n ₂₀ -Ba(OH) ₂	5.595 ..	5.710 ..	5.560 ..	5.985 ..
C-Wert (ber. 31.58%)	31.24%	31.61%	31.54%	31.39%

0.0770 g Sbst. in 14.11 g Benzol (K = 5100): Δ = 0.188°. Mol.-Gew. ber. 152, gef. 148. — 0.0639 g Sbst. in 16.477 g Dioxan (K = 4965): Δ = 0.166°. Mol.-Gew. gef. 166.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs. a) Jodometrisch: Die Lösung von 29.5 mg Sbst. in 50 ccm peroxyd-freiem Äther wurde in CO₂-Atmosphäre mit angesäuerter Jodkalium-Lösung 11 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Es wurden verbraucht: 4.20 ccm *n*/₁₀-Thiosulfat-Lösg., entspr. 3.4 mg O = 11.3%; ber. 21.05% O. — b) Mittels Titantrichlorids: Die Lösung von 19.5 mg Sbst. in 50 ccm peroxyd-freiem Äther wurde in CO₂-Atmosphäre mit 25 ccm TiCl₃ 7 Stdn. geschüttelt. Dann wurden die Schichten in einem mit CO₂ gefüllten Scheidetrichter getrennt, der Äther mit Wasser durchgeschüttelt und das Waschwasser mit der wäßrigen Schicht vereinigt. Die überschüssige Titantrichlorid-Lösung wurde mit Ferrichlorid zurücktitriert. Verbrauch: 3.50 ccm *n*/₁₀-TiCl₃-Lösg., entspr. 2.8 mg O = 14.36%; ber. 21.05% O.

Spaltung mit Ferrosulfat: Die Lösung von 0.1307 mg Sbst. in 200 ccm peroxyd-freiem Äther wurde mit 50 ccm Ferrosulfat-Lösung vorsichtig unterschichtet. Nach 2-tägigem Stehen wurden wäßrige und ätherische Schicht von den Eisensalzen abdestilliert. — Die Bestimmung der Ameisensäure erfolgte in der Weise, daß die Flüssigkeit (ätherische und wäßrige Schicht) bei Eiskühlung (um den Eintritt der Cannizzarosen Reaktion zu verhindern) mit *n*/₁₀-NaOH durchgeschüttelt und die überschüssige Lauge mit *n*/₁₀-HCl zurücktitriert wurde. Verbrauch: 13.46 ccm *n*/₁₀-NaOH, entspr. 61.9 mg H.CO₂H = 78% d. Th. (79 mg). Weiter zugesetzte Lauge wurde nicht mehr verbraucht. Es findet also unter den obigen Bedingungen keine Disproportionierung des entstandenen Formaldehyds in Ameisensäure und Methylalkohol statt. — Nach der Bestimmung der Ameisensäure wurde der Gehalt der beiden Schichten an Formaldehyd nach Blank und Finkenbeiner ermittelt. Man fügte 10 ccm neutrales 3-proz. H₂O₂ und 30 ccm *n*/₁₀-NaOH hinzu, schüttelte einige Male um und erwärmte schließlich 30 Min. unter Rückfluß im Wasserbade von 70°. Verbrauch: 18.95 ccm *n*/₁₀-NaOH, entspr. 56.8 mg Formaldehyd; ber. 51.6 mg CH₂O, wenn aus 1 Mol. Tetraoxymethylen-diperoxyd 2 Mol. Formaldehyd entstehen. Gef. also 110% d. Th.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte diese Arbeit durch bereitwilligste Gewährung von Mitteln, wofür ihr auch hier ergebenst gedankt sei!

147. Günther Schiemann und Wolfgang Winkel Müller: Über aromatische Fluorverbindungen, XIV. Mitteil.: Umsetzungen mit *p*-Fluorphenyl-hydrazin und Bemerkungen über *N*-alkylierte Fluor-aniline¹⁾.

(Eingegangen am 3. April 1933.)

Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen von G. Schiemann und Mitarbeitern über aromatische Fluorverbindungen ist die Klärung der Frage, welche Umsetzungen ohne Störung durch ein im Molekül vorhandenes Fluoratom verlaufen. Im Rahmen dieser Fragestellung interessieren die Umsetzungen mit fluoriertem Phenyl-hydrazin. Seine Kondensations-Reaktionen ermöglichen die Herstellung fluor-haltiger Derivate von Carbonylverbindungen und eröffnen Wege zu heterocyclischen Verbindungen, deren Molekül Fluor enthält. Aus diesen Gründen beschäftigen wir uns mit *p*-Fluorphenyl-hydrazin.

Über diese — übrigens bisher nicht analysierte — Verbindung findet sich nur eine Angabe von I. J. Rinkes²⁾, der sie durch Reduktion diazotierten *p*-Fluor-anilins mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung erhielt und den Erstarrungspunkt 36.8° feststellte. Der-

¹⁾ XIII. (versehentlich als XII. bezeichnete) Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 135, 101 [1932]; XII. Mitteil.: B. 65, 1439 [1932].

²⁾ I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. 1914, 362 (C. 1914, 1 2036).