

Ernst Schmitz, Alfred Rieche und Achim Stark

## Fragmentierung stickstoffhaltiger Peroxide<sup>1)</sup>

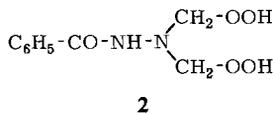
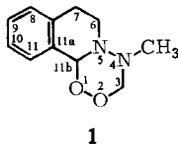
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Peroxide mit  $\gamma$ -ständigem Stickstoff (**1**, **8**, **2**, **11**) erleiden in Lösung schnelle Zersetzung. Dabei entwickeln die von Benzhydrazid abgeleiteten Peroxide **2** und **11** Stickstoff, während die den Peroxiden **1** und **8** zugrunde liegenden Alkylhydrazine quantitativ entalkyliert werden. Besonders bemerkenswert ist die Bildung von Benzoesäure-methylester aus **2** in Abwesenheit von Methanol. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeiten von den Lösungsmitteln sowie von zugesetzten Säuren und Basen deuten auf einen polaren Zerfall nach Art einer Grobschen Fragmentierung.

Über die Zersetzung von Alkylperoxiden, insbesondere über den radikalischen Zerfall der technisch wichtigen Vertreter, liegt umfangreiches Versuchsmaterial vor<sup>2)</sup>. Dagegen sind unsere Kenntnisse über den Zerfall von Peroxiden, die nicht zu den einfachen Typen gehören, noch mangelhaft. Beispielsweise waren zwei Beobachtungen an stickstoffhaltigen Peroxiden mit den bekannten Zerfallsmechanismen nicht zu erklären: Das Peroxid **1**<sup>3)</sup> zersetzte sich schon bei Raumtemperatur, also einer etwa 100° niedrigeren Temperatur als Dialkylperoxide; sein Pikrat war dagegen stabil. **2** zerfiel in Berührung mit verdünnter Natronlauge bei Raumtemperatur innerhalb von Sekunden unter Stickstoffentwicklung<sup>4)</sup>.

Gemeinsames Kennzeichen von **1** und **2** ist ein N-Atom, das über zwei Atome mit der Peroxidgruppe verbunden ist.



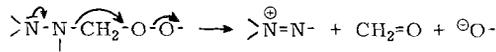
1) Vorgetragen auf dem internationalen Symposium „Chemie der organischen Peroxide“ in Berlin-Adlershof am 15. 9. 1967.

2) A. V. Tobolsky und R. B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Interscience Publishers, New York 1954; A. G. Davies, *Organic Peroxides*, Butterworths London 1961; E. G. E. Hawkins, *Organic Peroxides*, E. and F. F. Spon Ltd., London 1961; J. O. Edwards, *Peroxide Reaction Mechanisms*, Interscience Publishers, New York 1962.

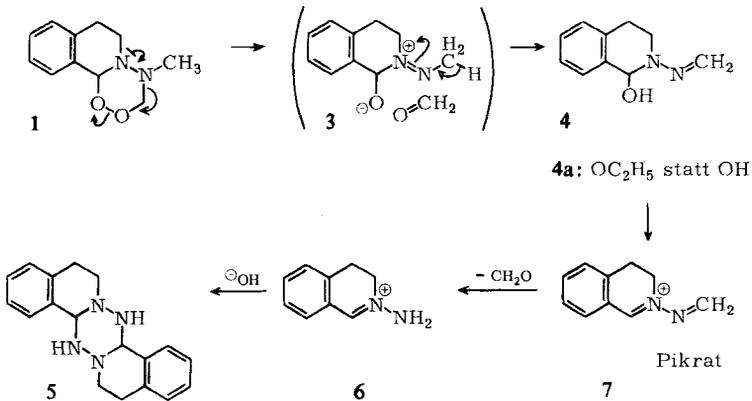
3) E. Schmitz, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 73 (1960).

4) E. Schmitz, *Chem. Ber.* **93**, 614 (1960).

Koppelt man die Tendenz der Peroxidgruppe zur polaren Spaltung mit der Fähigkeit des Stickstoffs, sein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen, so ergibt sich eine Grobsche Fragmentierung<sup>5)</sup>, die bei **1** unter neutralen Bedingungen abläuft und durch



Protonierung blockiert wird, bei **2** aber erst durch Deprotonierung des Säureamidstickstoffs ausgelöst wird. Diese Arbeitshypothese sollte durch Aufklärung der Zerfallsprodukte überprüft werden.



**1** zerfällt in Äthanol nach 1. Ordnung; die Halbwertszeit beträgt bei 25° 115 Min. Nach der Zersetzung lassen sich 0.95 Mol eines Pikrates fällen (**7**), in dessen Filtrat mit Dimedon 0.97 Mol Formaldehyd. Zerlegung des Pikrats mit Säure liefert ein zweites Mol Formaldehyd sowie eine Lösung des Kations **6**, das sich auf Alkalizusatz zum Hexahydrotetrazinderivat **5** dimerisiert. **5** war mit einem authentischen Präparat<sup>6)</sup> in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch. Mit Formalin und Pikrinsäure läßt sich **5** in das Pikrat **7** zurückverwandeln. Zerlegung des Pikrates **7** mit Ammoniak und anschließende Behandlung des basischen Anteils mit Äthanol ergibt den Äthyläther **4a** der Pseudobase.

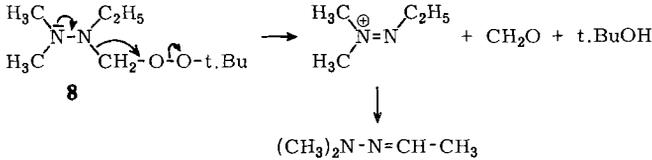
Die Halbwertszeit der Zersetzung von **1** beträgt in Benzol bei 25° 122 Stdn. Das Geschwindigkeitsverhältnis 1 : 60 beim Übergang von Benzol zu Äthanol deutet auf einen polaren Zerfallsmechanismus, die niedrige Zersetzungstemperatur und die quantitative Bildung von nur zwei Spaltprodukten sprechen gegen einen homolytischen Zerfall der Peroxidgruppe. Eine Formulierung als Fragmentierung würde zur quartären Azoverbindung **3** führen. Deren Übergang in **4** entspricht der säurekatalysierten Azo-Hydrason-Umlagerung<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Zusammenfassende Darstellung: C. A. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1 (1967).

<sup>6)</sup> E. Schmitz, *Chem. Ber.* **91**, 1495 (1958).

<sup>7)</sup> E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 793 (1896); A. J. Bellamy und R. D. Guthrie, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 3258.

Ähnlich wie **1** zerfällt ein einfacheres Peroxid (**8**), das wir aus *N,N*-Dimethyl-*N'*-äthyl-hydrazin, Formaldehyd und tert.-Butylhydroperoxid synthetisierten. Auch **8** zerfällt in Äthanol schon bei Raumtemperatur. Die Halbwertszeit beträgt 1 Stde., in Benzol etwa 100 Stdn. Die von einem Fragmentierungsmechanismus geforderten Produkte, *N,N*-Dimethyl-hydrazin, Acetaldehyd und Formaldehyd wurden in 97-, 72- bzw. 80proz. Ausbeute nachgewiesen.



Für den angegebenen Mechanismus spricht ferner die Beobachtung, daß **8** in äthanolischer Schwefelsäure nach 24 Stdn. noch keinen Abfall der aktiven Substanz zeigte: Das für die Fragmentierung erforderliche einsame Elektronenpaar war durch Protonierung blockiert.

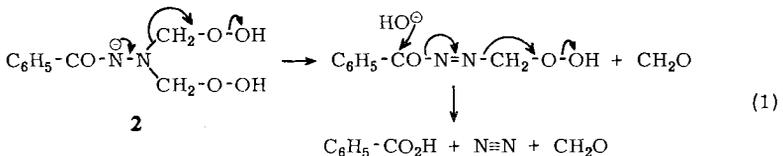
Das vom Benzhydrazid abgeleitete **2** zersetzt sich mit kalter verdünnter Natronlauge unter stürmischer Gasentwicklung. Neben den schon früher analysierten gasförmigen Produkten<sup>4)</sup> wurden die in der folgenden Tab. angegebenen Verbindungen isoliert.

Produkte der alkalischen Zersetzung des Bis-hydroperoxymethyl-benzhydrazids (**2**)  
(alle Werte auf eine Stelle abgerundet)

Benzoessäure	0.7 Moläquivv.	Ameisensäure	0.6 Moläquivv.
Benzhydrazid	0.1 Moläquivv.	Wasserstoff	0.2 Moläquivv.
Benzoessäure-methylester	0.3 Moläquivv. *)	Stickstoff	0.9 Moläquivv.
Formaldehyd	0.5 Moläquivv.	Sauerstoff	0.1 Moläquivv.

\*) Untere Grenze der Ausbeute; ein Parallelversuch ergab, daß unter den Versuchsbedingungen bereits zu 30% Verseifung erfolgt.

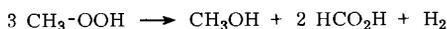
Die unter extrem milden Bedingungen erfolgte Lösung der Säureamidbindung verlangte nach einem Mechanismus, bei dem die Lösung dieser Bindung mit der Peroxidsplaltung gekoppelt ist. Die auf Grund der fast quantitativen Stickstoffentwicklung zunächst vermutete Folge zweier Fragmentierungen (Gl. 1) müßte neben Benzoessäure und Stickstoff zwei Moläquivv. Formaldehyd ergeben. Diese Reaktion



ist nicht allein verantwortlich für die Produkte, denn es wird erheblich weniger Formaldehyd gefunden, dafür Ameisensäure und Benzoessäure-methylester (Tab.). Die Bildung von Wasserstoff deutet auf die Konkurrenz von Reaktionen, wie sie *Rieche* und *Hitz*<sup>8)</sup> an einfachen Alkylhydroperoxiden untersucht haben.

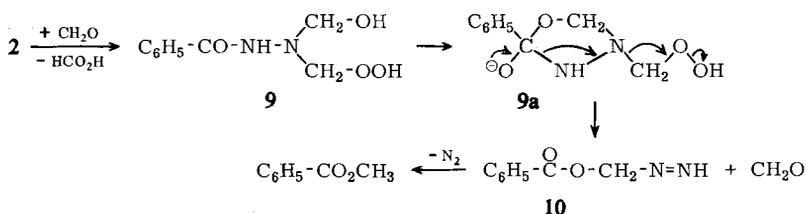
8) A. Rieche und F. Hitz, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2458 (1929).

Es wurde seinerzeit gefunden, daß Methylhydroperoxid bei Basenkatalyse durch drei Reaktionen zersetzt wird, von denen Rk. (a) Formaldehyd liefert, Rk. (b) durch Formaldehyd katalysiert wird und Rk. (c) Formaldehyd verbraucht.



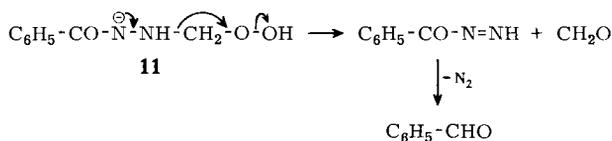
Durch Zusatz von Formaldehyd ließen sich Methyl- und Äthylhydroperoxid schon bei Raumtemperatur durch Alkali zersetzen.

Nimmt man an, daß auch Peroxid **2** in alkalischer Lösung durch Formaldehyd angegriffen wird, so würde eine zu Rk.(b) analoge Umsetzung das Auftreten von Wasserstoff und Ameisensäure erklären. In einer Rk.(c) entsprechenden Umsetzung könnte Formaldehyd eine der Hydroperoxidgruppen zur Hydroxygruppe reduzieren (**9**). Die Zwischenstufe **9** bietet eine zwanglose Erklärung für die merkwürdige Bildung des Benzoesäure-methylesters aus **2** in Abwesenheit von Methanol. In der ringketten-tautomeren Form **9a** liegt nämlich ein System vor, in dem Acylrest, N—N-Bindung und Peroxidgruppe von einer 7-Zentrenfragmentierung erfaßt werden können. Stickstoffabspaltung aus dem Diiminderivat **10** führt dann zum Benzoesäure-methylester.



Auch ein aus Benzhydrazid, Wasserstoffperoxid und einem Mol Formaldehyd hergestelltes Peroxid (**11**) zersetzte sich leicht mit kalter verdünnter Lauge.

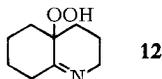
Der als Produkt einer Fragmentierung zu erwartende Benzaldehyd wurde in 26-proz. Ausbeute erhalten, wenn in Methanol gearbeitet wurde. Etwa  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs wurden in molekularer Form entbunden, etwa  $\frac{1}{3}$  bildete Benzhydrazid, außerdem traten Formaldehyd (0.57 Mol) und Benzoesäure (0.26 Mol) auf.



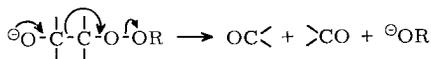
Das als Zwischenstufe angenommene Benzoyl-diimin ist auch bei der oxydativen Überführung von Benzhydrazid in Benzaldehyd als Zwischenstufe anzunehmen<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> J. S. McFadyen und Th. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1936, 584.

In allen untersuchten Fällen ergaben sich also Hinweise auf den Ablauf der vermuteten Fragmentierungen. Wahrscheinlich gelten entsprechende Zersetzungsmechanismen auch für andere stickstoffhaltige Peroxide, beispielsweise für die schnelle Zersetzung des Hydroperoxids **12** in Lösung<sup>10</sup>.



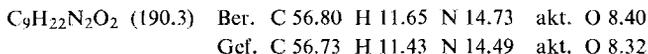
Damit wirkt  $\gamma$ -ständiger Stickstoff in Peroxiden ähnlich wie  $\gamma$ -ständiger Sauerstoff. Die Beschleunigung von Peroxidzersetzen durch  $\gamma$ -ständigen Sauerstoff ist verschiedentlich beobachtet und in der Zuckerreihe präparativ verwertet worden<sup>11</sup>. Eine Beteiligung des Sauerstoffs entsprechend nachstehendem Fragmentierungsschema wurde verschiedentlich diskutiert<sup>12</sup>.



## Beschreibung der Versuche

### 1. Herstellung der Peroxide

*N,N*-Dimethyl-*N'*-tert.-butylperoxymethyl-*N'*-äthylhydrazin (**8**): 10.6 g (0.12 Mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-äthylhydrazin<sup>13</sup> wurden unter Eiskühlung mit 9.0 g (0.1 Mol) tert.-Butylhydroperoxid und anschließend tropfenweise mit 13 ccm 30proz. Formalin (0.13 Mol) versetzt. Die Mischung blieb unter gelegentlichem Umschütteln stehen, wobei durch Wasserkühlung ein Temperaturanstieg über Raumtemperatur verhindert wurde. Es bildeten sich zwei Schichten. Nach 40 Min. wurde die obere Schicht abgetrennt, mit 50 ccm Pentan verdünnt und zur Abtrennung von tert.-Butylhydroperoxid zweimal mit 30proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 8.5 g eines 88proz. Produktes (39% d. Th.). Destillation i. Feinvak. ergab ein 99proz. Produkt; Sdp.<sub>3</sub> 55–57°.



Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte durch 5 Min. Stehenlassen mit Natriumjodid/Eisessig bei 0°. Arbeiten bei Raumtemperatur gab zu niedrige Werte.

- 10) L. A. Cohen und B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6595 (1955).  
 11) M. Schulz und H. Steinmaus, Angew. Chem. **75**, 918 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 623 (1963); M. Schulz und H.-F. Boeden, Tetrahedron Letters [London] **25**, 2843 (1966); M. Schulz und L. Somogyi, Angew. Chem. **79**, 145 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 168 (1967); M. Schulz, H.-F. Boeden und E. Gründemann, Z. Chem. **7**, 13 (1967); M. Schulz, H.-F. Boeden und P. Berlin, Liebigs Ann. Chem. **703**, 190 (1967).  
 12) D. H. R. Barton und E. Seoane, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4150; M. Avramoff und Y. Sprinzak, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1655 (1963); W. Reusch und R. LeMahieu, ebenda **85**, 1669 (1963); H. H. Wasserman und M. B. Floyd, Tetrahedron Letters [London] **29**, 2009 (1963); M. M. Rauhut, D. Sheehan, R. A. Clarke, B. G. Roberts und A. M. Semsel, J. org. Chemistry **30**, 3587 (1965); W. H. Richardson und R. S. Smith, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2230 (1967); L. J. Bollyky, R. H. Whitman, R. A. Clarke und M. M. Rauhut, J. org. Chemistry **32**, 1663 (1967).  
 13) F. Klages, G. Nober, F. Kircher und M. Bock, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 (1941).

*N*-Hydroperoxymethyl-*N'*-benzoyl-hydrazin (**11**): 13.6 g (0.1 Mol) Benzhydrazid wurden in 80 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid unter Erwärmen auf 40° gelöst. Unter Kühlen mit Leitungswasser und Umschwenken versetzte man mit 7.6 g 30proz. Formalin. Nach etwa einer Minute trat eine starke Trübung auf; das abgeschiedene zähe Öl ballte sich zusammen. Man goß einige Male vom abgeschiedenen Öl ab. Im Kühlschrank kristallisierten 5.4 g (30%) Peroxid aus. Man saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete auf Ton. Schmp. 123–124°.

$C_8H_{10}N_2O_3$  (182.2) Ber. C 52.73 H 5.54 N 15.38 akt. O 8.78

Gef. C 52.88 H 5.46 N 15.64 akt. O 8.70

**11** zeigte sich im Papierchromatogramm<sup>14)</sup> frei von dem Bis-hydroperoxid **2**.

## 2. Zersetzung der Peroxide

Zersetzung von 4-Methyl-4.6.7.11b-tetrahydro-3H-isochinolino[1.2-c][1.2.4.5]dioxadiazin (**1**)

Kristallines **1** zersetzte sich bei Raumtemperatur innerhalb 2 Tagen vollständig; das Pikrat von **1** war unter gleichen Bedingungen nach 1 Woche unverändert.

Zersetzung in Äthanol: 1.06 g (5.15 mMol) **1**<sup>3)</sup> wurden in Äthanol gelöst. Man füllte auf 100 ccm auf, hielt im Thermostaten auf 25° und ermittelte nach den angegebenen Zeiten den Peroxidgehalt in aliquoten Teilen jodometrisch:

Zeit (Min.)	0	30	60	90	120	180	240
Konzentration an <b>1</b> (Mol/l)	51.5	42.6	35.4	29.4	25.0	17.4	12.1
$k \cdot 10^5$ (sec <sup>-1</sup> )		10.5	10.4	10.0	10.0	10.0	10.0 10.15 (Mittelwert)

Halbwertszeit bei 25°: 6800 Sekunden.

Bei entsprechender Versuchsführung ergab sich in benzolischer Lösung eine Halbwertszeit von 122 Stdn.

206 mg (1 mMol) **1** wurden in 10 ccm Äthanol gelöst und am anderen Morgen aufgearbeitet. Man fällte mit der berechneten Menge einer äthanolischen Pikrinsäurelösung und erhielt 370 mg 2-Methylenamino-3.4-dihydro-isocholinolinium-pikrat (**7**) (95%), Schmp. 115° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{11}N_2[C_6H_2N_3O_7]$  (387.3) Ber. C 49.61 H 3.39 N 18.08 Gef. C 49.40 H 3.85 N 17.97

Das Filtrat der Pikrat-Fällung wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. Schwefelsäure, dann mit Natriumacetatlösung versetzt. Bei pH 4–5 fällte Dimedon 97% Formaldehyd-dimedonat; Schmp. und Misch-Schmp.<sup>15)</sup> 191–192°.

Reaktionen des Pikrats **7**: 1 mMol **7** wurde in verd. Essigsäure heiß gelöst. Nach dem Abkühlen stellte man mit verd. Natronlauge auf pH 4–5 und erhielt durch Fällung mit Dimedon 264 mg Formaldehyd-dimedonat (90%); Schmp. und Misch-Schmp.<sup>15)</sup> 191–192°.

1 mMol **7** wurde in Chloroform gelöst. Man schüttelte mehrmals mit konz. Salzsäure aus. Die sauren Auszüge wurden mit Natronlauge neutralisiert. Dabei schied sich sofort das 1.3.4.6.3'.4'.3''.4''-Octahydro-diisochinolino-[2'.1':2.3; 2''.1'':5.6]-symm.-tetrazin (**5**) aus.

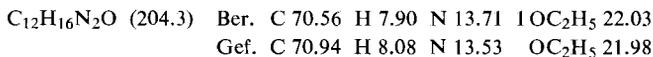
<sup>14)</sup> A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. **70**, 694 (1958).

<sup>15)</sup> E. C. Horning und M. G. Horning, J. org. Chemistry **11**, 95 (1946).

Ausb. 133 mg (90%), Schmp. (aus Chlorbenzol) 257° (Zers.) (Lit.<sup>6)</sup>: 247–252°. Das IR-Spektrum von **5** stimmt mit dem eines authent. Präparats überein. Auch die aus **5** und einem authent. Präparat hergestellten Pikrate des Kations **6**<sup>6)</sup> waren im Schmp. und Misch-Schmp. (187–189°) identisch.

296 mg des *Tetrazins* **5** wurden in 12 ccm *n* HCl unter Erwärmen gelöst. Man neutralisierte soweit, daß die Lösung gerade noch klar blieb und versetzte nach Zugabe von 0.5 ccm 30 proz. *Formalin* mit festem Natriumacetat. Mit äthanol. *Pikrinsäure* fiel das *Pikrat* **7** in 70 proz. Ausbeute. Schmp. und Misch-Schmp. 115–116°.

1.161 g **7** (3 mMol) wurden mit 30 ccm Äther und 10 ccm 25 proz. *Ammoniak* geschüttelt. Die farblose ätherische Lösung wurde eingedunstet, der feste Rückstand (180 mg) aus Äthanol umkristallisiert. Das *1-Äthoxy-2-methylenamino-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* (**4a**) zeigte den Schmp. 143–144°.

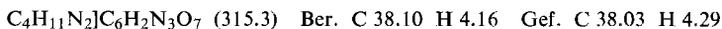


Aus 60 mg (0.295 mMol) **4a** erhielt man in schwefelsaurer Lösung 57 mg *Formaldehyd* [*2.4-dinitro-phenylhydrazon*] (92%).

#### *Zersetzung von N,N-Dimethyl-N'-tert.-butylperoxymethyl-N'-äthylhydrazin (8)*

Eine äthanolische Lösung von **8** (3 mMol in 50 ccm Äthanol) zersetzte sich bei 25° mit einer Halbwertszeit von ca. 1 Stde. Eine gleiche Lösung (3 mMol in 50 ccm Äthanol), der 10 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt worden waren, ließ innerhalb 24 Stdn. keinen Abfall des aktiven Sauerstoffs erkennen. Eine Lösung von 3 mMol **8** in 50 ccm Benzol verlor bei 25° innerhalb 48 Stdn. 33% des aktiven Sauerstoffs.

Aus einer Lösung von 1 mMol **8** in 5 ccm Äthanol wurden nach Verschwinden des aktiven Sauerstoffs mit äthanol. *Pikrinsäurelösung* bei 0° 80 mg *N,N-Dimethyl-N'-äthyliden-hydrazinium-pikrat* gefällt (25%). Schmp. und Misch-Schmp. 128° (aus Äthanol). Ein Vergleichspräparat wurde aus *N,N-Dimethyl-N'-äthyliden-hydrazin*<sup>13)</sup> hergestellt, Schmp. 127–128°.



Entsprechend hergestellte Zersetzungslösungen wurden zur Bestimmung von Dimethylhydrazin, Formaldehyd und Acetaldehyd verwendet:

Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, Eindampfen, Versetzen mit Hydrogencarbonatlösung und Titration mit Jod deutete auf die Bildung von *N,N-Dimethylhydrazin* in 97 proz. Ausbeute.

*Formaldehyd* wurde mit Tetrahydro-phthalazin<sup>16)</sup> in Acetattuffer gefällt. Ausb. 80%.

*Formaldehyd* und *Acetaldehyd* wurden gemeinsam mit schwefelsaurer *2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung* gefällt. In dem Gemisch wurden die beiden Komponenten papierchromatographisch<sup>17)</sup> mit authent. Präparaten identifiziert. Der aus dem vorhergehenden Versuch bekannte Gehalt an Formaldehyd wurde in Rechnung gestellt; die Ausbeute an *Acetaldehyd* [*2.4-dinitro-phenylhydrazon*] betrug 72%.

#### *Alkalische Zersetzung von N,N-Bis-hydroperoxymethyl-N'-benzoylhydrazin (2)*

228 mg **2**<sup>4)</sup> (1 mMol) wurden in 6 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 1.5 ccm 2*n* NaOH versetzt. Das Peroxid löste sich unter stürmischer Gasentwicklung. Nach 10 Min. wurde aufgearbeitet.

<sup>16)</sup> R. Ohme und E. Schmitz, Z. analyt. Chem. **220**, 105 (1966).

<sup>17)</sup> L. Horner und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **597**, 48 (1955).

Nach Zersetzen mit einer gemessenen Alkalimenge wurde durch Rücktitration die Bildung von 1.39 mMol Säuren festgestellt. *Benzoessäure-methylester* wurde ausgeäthert und mit einem authent. Produkt gaschromatographisch (20% Silikonöl auf Kieselgur, 140°, Wasserstoff als Trägergas) identifiziert. Die IR-Spektren beider Produkte stimmten überein. Durch Esterzahl wurden 0.30 mMol Ester erfaßt.

Nach Ausäthern des Esters erhielt man durch Ansäuern und erneutes Ausäthern 0.68 mMol *Benzoessäure*. Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

Nach Extrahieren der *Benzoessäure* wurden im Rückstand durch Titration mit Jodlösung 0.08 mMol *Benzhydrazid* erfaßt; die Charakterisierung erfolgte durch Fällung mit Benzaldehyd als Benzaldehyd-benzoylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 205–207° (Lit.<sup>18)</sup>: 207–208°).

In einem Zersetzungsansatz wurde nach Entfernen des Esters weitgehend eingengt. Nach Ansäuern mit konz. Essigsäure bestimmte man die Ameisensäure durch die mit Quecksilber(II)-chloridlösung gebildete Menge an Quecksilber(I)-chlorid<sup>19)</sup>.

Nachgewiesen wurden 0.58 mMol *Ameisensäure*.

*Formaldehyd* wurde nach Entfernen von *Benzoessäure-methylester* und *Benzoessäure* mit Dimedon gefällt<sup>15)</sup>. Ausb. 0.48 mMol.

Die quantitative Bestimmung der gasförmigen Produkte wurde bereits mitgeteilt<sup>4)</sup>.

#### *Alkalische Zersetzung von N-Hydroperoxymethyl-N'-benzoylhydrazin (11)*

182 mg **11** (1 mMol) in 10 ccm Methanol wurden mit 0.5 ccm 2*n* NaOH versetzt. Es erfolgte stürmische Gasentwicklung (0.68 mMol N<sub>2</sub>). Man destillierte das Methanol ab und versetzte mit Wasser, wobei 0.06 mMol *Benzaldehyd-benzoylhydrazon* auskristallisierten (Schmp. und Misch-Schmp.<sup>18)</sup> 206–208°).

Aus dem Filtrat und dem abdestillierten Methanol erhielt man 0.20 mMol *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* (Schmp. und Misch-Schmp. 237°); insgesamt wurden also 0.26 mMol *Benzaldehyd* erfaßt.

Ein entsprechender Zersetzungsansatz wurde angesäuert. Methanol und Benzaldehyd wurden mit Wasserdampf abdestilliert. Nach Versetzen mit Hydrogencarbonatlösung wurden mit Jodlösung 0.36 mMol *Benzhydrazid* erfaßt.

In einem weiteren Ansatz wurde *Formaldehyd* mit Dimedon bestimmt: 0.57 mMol.

<sup>18)</sup> M. Bergmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 979 (1920).

<sup>19)</sup> Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 980, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1953.