

Mit Semicarbazid konnte nur ein schlecht krystallisierendes bei etwa 210—220° schmelzendes Umsetzungsprodukt erhalten werden, das sich nicht gut reinigen liess. Mit Hydroxylamin erhielt man nur ölige Produkte. Beim Kochen mit Kaliumacetat in absolutem Alkohol und etwas Benzin am Rückfluss entstand ein bei 182—183° schmelzendes Produkt von gleichem Bromgehalt (Gef. Br 29,29%). Beim Kochen mit o-Phenylen-diamin in einer Lösung von Alkohol-Benzin wird eine sogar bei 184—185° schmelzende Dibromverbindung regeneriert, deren Analysenwerte zeigen, dass diese Behandlung nur in einer noch weitergehenden Reinigung bestand.

Gef. C 60,00 H 7,66 Br 29,35%

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

141. Photochemische Peroxybildung.

VI. Mitteilung: Oxydation der Ameisensäure mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht.

Photochemische Bildung von Perameisensäure

von Remy Cantieni.

(8. VII. 36.)

Versuchsordnung.

Die Versuche werden mit Ameisensäure „Kahlbaum“ in einem Reagenzglas aus Quarz von 20 mm lichter Weite ausgeführt. Für die Versuche mit langwelligem UV wird ein gewöhnliches Reagenzglas gleicher Grösse (Wandstärke 0,7 mm) verwendet. Als Lichtquelle dient eine horizontale Quarzquecksilberlampe mit 3,6 A Strombelastung, 63 V Lampenspannung bei 120 V Aussenspannung. Die Lampe befindet sich in nächster Nähe des Reaktionsgefässes. Alle Versuche werden bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt (Wasserberieselung des Reagenzglases). Zu den Reaktionen wird Luftsauerstoff verwendet. Zwecks guter Durchmischung wird die Luft durch die Ameisensäure in lebhaftem Strome gesaugt. Da, wo die Versuche bei Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden, wird Kohlendioxyd aus einem Kipp'schen Apparat mit ausgekochtem Marmor durch die Ameisensäure geleitet.

Zum Nachweis des Peroxyds dient eine Titansulfatlösung von der Konzentration 4 g TiO₂ in 100 cm³ Lösung.

1. Verhalten der Ameisensäure in Bezug auf Peroxybildung im unfiltrierten und glasfiltrierten Quarzlicht.

Versuch 1: a) Je 5 cm³ 1-, 10- und 100-proz. Ameisensäure werden im Quarzreagenzglas 5 Min. belichtet, mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt und Titansulfat hinzugefügt.

Alle 3 belichteten Proben zeigen positive Peroxydreaktion.

b) Es werden im gewöhnlichen Reagenzglas belichtet:

5 cm ³	1-proz. Ameisensäure	5 Minuten
5 „	10- „	8 Minuten
5 „	85- „	2 und 10 Minuten
5 „	100- „	2, 10 Minuten und 2 Stunden

Die Proben werden mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt und mit Titansulfat versetzt.

Reaktion auf Peroxyd: negativ.

Peroxyd wird durch unfiltriertes Quarzlicht aus reiner und wasserhaltiger Ameisensäure gebildet. Im langwelligen Ultraviolett (glasfiltriertes Quarzlicht) bleibt die Peroxydbildung aus.

Da Ameisensäure in UV unter Bildung von Wasserstoff zerfällt¹⁾, könnte die Peroxydbildung aus Ameisensäure auf Entstehen von Wasserstoffperoxyd zurückzuführen sein²⁾.

Versuch 2: a) 2,5 cm³ Ameisensäure werden in einem V-förmig gebogenen Reagenzglas aus Quarz von 9 mm lichter Weite über Quecksilber 1 Stunde belichtet. Es werden 1,4 cm³ Gas gebildet.

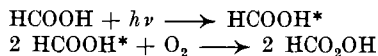
b) wie a), jedoch Methylalkohol acetonfrei „Kahlbaum“. Erhalten: 0,7 cm³ Gas.

1. Aus Methylalkohol und molekularem Sauerstoff wird im Ultraviolett ca. 14mal mehr Peroxyd gebildet als durch photochemische Oxydation des durch Photolyse aus Methylalkohol frei werdenden Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxyd möglich ist³⁾.

2. Die photochemische Peroxydbildung verläuft bei Ameisensäure 2mal schneller als bei Methylalkohol⁴⁾.

Aus den Resultaten des Versuches 2 und den Punkten 1 und 2 ergibt sich, dass im Ultraviolett aus Ameisensäure und molekularem Sauerstoff mehr Peroxyd gebildet wird als durch Oxydation des bei der Photolyse der Ameisensäure frei werdenden Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxyd möglich ist.

Angenommen wird Bildung von Perameisensäure:



Obwohl Ameisensäure auch im langwelligen Ultraviolett absorbiert, bildet sie im glasfiltrierten Quarzlicht kein Peroxyd. Dies bedeutet, dass die Energie der relativ kleinen Quanten des langwelligen Ultravioletts zur Bildung von Perameisensäure nicht ausreicht.

¹⁾ Nach *D. Berthelot* und *H. Gaudechon* besteht das bei der Photolyse der Ameisensäure gebildete Gas aus 19% Wasserstoff (C. r. **151**, 480 (1910)).

²⁾ Beim kurzen Belichten (5 Minuten) von reinem destilliertem Wasser mit Quarzlicht entsteht kein Peroxyd. Somit ist das Entstehen von Peroxyd aus Ameisensäure mit oder ohne Wasserzusatz (auch reine Ameisensäure „Kahlbaum“ enthält geringe Mengen Wasser) im Ultraviolett bei Gegenwart von O₂ nicht durch photochemische Oxydation von Wasser zu H₂O₂ zu erklären.

³⁾ B. **69**, 1105 (1936).

⁴⁾ Siehe diese Arbeit, Abschnitt 5.

2. Verhalten des aus Ameisensäure gebildeten Peroxyds im Ultraviolett bei Gegenwart von Ameisensäure.

Versuch: 3 Proben von je 5 cm³ reiner Ameisensäure werden 1 Minute belichtet. Durch 2 Proben wird während 2 Minuten CO₂ geleitet und 15 und 30 Sekunden im CO₂-Strom weiter belichtet. Die Proben werden mit Wasser auf 10 cm³ gebracht, mit Titansulfat versetzt und die Intensität ihrer Gelbfärbung mit einer stark verdünnten Metanilgelblösung colorimetrisch verglichen.

Tabelle 1.

Nachbelichtungszeit in Sekunden . . .	0	15	30
Schichtdicke (Peroxydkonzentration) .	5,4	1,6	0,2

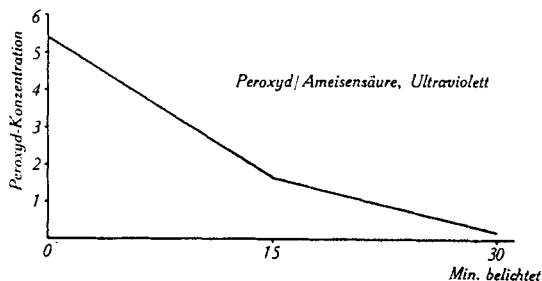
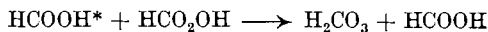


Fig. 1.

Das aus Ameisensäure gebildete Peroxyd ist im Ultraviolett bei Gegenwart von Ameisensäure um so unbeständiger, je höher seine Konzentration ist.



3. Beziehung zwischen der Menge des aus Ameisensäure photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch: Je 10 cm³ reine Ameisensäure werden 1, 2, 5, 10 und 20 Minuten belichtet, mit Wasser auf 20 cm³ gebracht, Titansulfat hinzugesetzt und die Intensität der Gelbfärbung colorimetrisch mit einer stark verdünnten Metanilgelblösung verglichen.

Tabelle 2.

Belichtungszeit in Minuten	0	1	2	5	10	20
Schichtdicke (Peroxydkonzentration) .	0	2,3	4,4	6,8	8,4	8,2

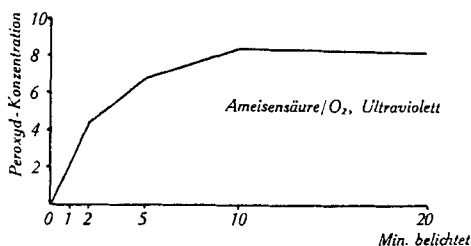


Fig. 2.

Die aus Ameisensäure und Sauerstoff im Ultraviolett pro Zeiteinheit gebildeten Mengen Peroxyd sind am Anfang der Reaktion praktisch einander gleich und verkleinern sich mit fortschreitender Reaktion. Das System Ameisensäure/Sauerstoff erreicht im Ultraviolett ein Gleichgewicht, derart, dass die zur Oxydation von Ameisensäure verbrauchte Menge Peroxyd der aus Ameisensäure gebildeten gleich wird.

4. *Beziehung zwischen dem Wassergehalt der Ameisensäure und der Peroxydbildung im Ultraviolett.*

Versuch 1: Je 5 cm³ 1-, 10-, 20-, 30-, 40-, 50-, 60-, 70- und 80-proz. Ameisensäure werden 1 Minute belichtet, mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt, Titansulfat hinzugefügt und die Intensität der Gelbfärbung colorimetrisch mit einer stark verdünnten Metanilgelblösung verglichen.

Tabelle 3.

Ameisensäure	Schichtdicke (Peroxydkonzentration)
1	2,9
10	2,9
20	2,8
30	3,1
40	3,1
50	2,9
60	3,1
70	3,1
80	3,0

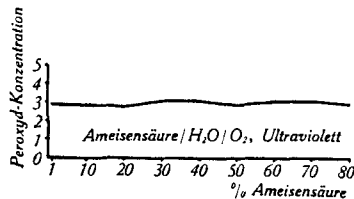


Fig. 3.

Die aus 10- bis 80-proz. Ameisensäure in gleichen Zeiten durch Ultraviolett erhaltenen Peroxydmengen differieren untereinander nur wenig. Diese Erscheinung ist durch die ausserordentlich starke Ultraviolettabsorption der Ameisensäure erklärlich¹⁾.

¹⁾ Schon 0,1-proz. Ameisensäure zeigt in einer Schichtdicke von ca. 1 cm im Spektrographen Absorption, während bei Methylalkohol gleicher Schichtdicke sich Absorption erst bei 80-proz. Lösung bemerkbar macht (Hilger-Apparat, Quarzquecksilberlampe 2,5 A, 125 V (220 V), Absorptionsgefäss mit planparallelen Quarzplatten (lichte Weite 11 mm), Brenner 1 m, Absorptionsgefäss 3 cm vom Apparat entfernt, Belichtungszeiten 2, 4 und 8 Sekunden).

Versuch 2: Analog Versuch 1, jedoch 0,1-, 0,25-, 0,5- und 0,75-proz. Ameisensäure.

Tabelle 4.

% Ameisensäure	Schichtdicke (Peroxydkonzentration)
0,1	0,7
0,25	1,9
0,5	2,3
0,75	3,2

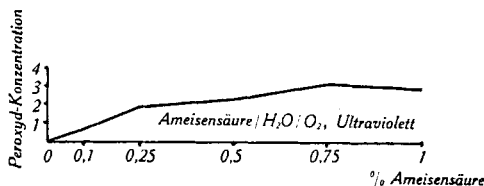


Fig. 4.

5. Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd durch Ultraviolett aus Ameisensäure und Methylalkohol.

Versuch: a) 5 cm³ reine Ameisensäure werden 1 Minute belichtet, mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt und Titansulfat hinzugefügt.

b) 5 cm³ Methylalkohol acetonfrei „Kahlbaum“ werden 1 Minute belichtet und mit Titansulfat versetzt.

Die Intensitäten der Gelbfärbung der beiden Proben sind einander gleich. Daraus ergibt sich: die Peroxydbildung geht bei Ameisensäure 2mal schneller vor sich als bei Methylalkohol.

Zusammenfassung.

1. Reine und wasserhaltige Ameisensäure geben bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff im unfiltrierten Quarzlicht Peroxyd. Bildung von Peroxyd aus Ameisensäure und Sauerstoff findet im glasfiltrierten Quarzlicht (langwelliges UV) nicht statt.

2. Es wird gezeigt, dass das aus Ameisensäure und molekularem Sauerstoff im Ultraviolett gebildete Peroxyd nicht Wasserstoffperoxyd sein kann. Angenommen wird Bildung von Perameisensäure.

3. Das aus Ameisensäure gebildete Peroxyd ist im Ultraviolett bei Gegenwart von Ameisensäure um so unbeständiger je höher seine Konzentration ist.

4. Das am Anfang der Reaktion aus Ameisensäure durch Ultraviolett praktisch stetig gebildete Peroxyd (pro Zeiteinheit gleiche Mengen Peroxyd) zersetzt sich im Masse seiner ansteigenden Konzentration, indem die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds seiner Bildungsgeschwindigkeit gleich wird.

5. Infolge außerordentlich starker Ultraviolettabsorption zeigen wässrige Ameisensäurelösungen nur bis ca. 0,75% Zunahme von Peroxyd bei steigender Ameisensäurekonzentration.

6. Die Peroxydbildung verläuft bei Ameisensäure im unfiltrierten Quarzlicht 2 mal schneller als bei Methylalkohol.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

142. Spectres Raman des isomères cis et trans de l'iso-eugénol

par B. Susz et E. Perrottet.

(3. IX. 36.)

Nous avons étudié dans un travail récent¹⁾ les spectres *Raman* de l'estragol, du safrol et de l'eugénol, ainsi que ceux de quelques dérivés voisins, parmi lesquels l'iso-eugénol.

Les spectres de tous les dérivés allyliques et propényliques présentent une fréquence caractéristique de la double liaison en chaîne latérale. La valeur de cette fréquence a été en moyenne pour les dérivés que nous avons étudiés de 1638 cm^{-1} pour les dérivés allyliques et de 1654 cm^{-1} pour les dérivés propényliques. Mais ces derniers, parmi lesquels se place l'iso-eugénol, doivent théoriquement exister sous deux formes isomères cis et trans. On devrait donc observer deux fréquences voisines correspondant aux deux formes isomères lorsqu'on étudie les mélanges d'isomères que représentent les produits commerciaux purs. Cependant, malgré l'emploi d'une fente très fine du spectrographe (dispersion 30 \AA par mm. pour $\lambda = 4600\text{ \AA}$), nous n'avons obtenu pour l'iso-eugénol qu'une fréquence simple de valeur 1658 cm^{-1} . De même, *Hayashi*²⁾, qui a aussi étudié l'iso-eugénol, n'a observé que la fréquence 1646 cm^{-1} , qu'il attribue à un isomère trans.

Cependant, on sait que, lors du fractionnement par distillation de l'iso-eugénol technique de p. de f. 0° C , on obtient une fraction distillant à haute température qui redevient solide par refroidissement (p. de f. de 33°); une deuxième fraction, passant à une température plus basse, reste fluide à froid³⁾. Certains auteurs⁴⁾ en conclurent que le produit commercial devait être formé par un mélange de deux isomères, ainsi que d'un peu d'eugénol; ce dernier corps est

¹⁾ B. Susz, E. Perrottet et E. Briner, *Helv.* **19**, 548 (1936).

²⁾ T. Hayashi, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **23**, 274 (1934); id. **25**, 31 et 36 (1934).

³⁾ H. I. Watermann et I. Priester, *R.* **48**, 1278 (1929).

⁴⁾ Schimmel & Co., *Ber.* 138 (1927).