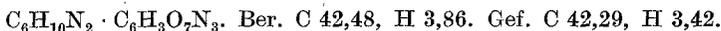


mit Wasser gelöscht, filtriert und Kolben und Filtrerrückstand mehrmals mit Äther ausgewaschen. Sobald das Lösungsmittel abdestilliert war, verblieb ein farbloses Öl, das bei der anschließenden Destillation bei 0,1 Torr und 80° Luftbadtemp. als wasserhelles Öl überging. Ausbeute 75 mg.

Pikrat des β -(Pyrrol- α)äthylamins. Zur Charakterisierung des bei der LiAlH_4 -Reduktion entstandenen Amins wurde dieses mit benzolischer Pikrinsäure in üblicher Weise in das Pikrat überführt. Erst nach längerem Kochen mit überschüssiger benzolischer Pikrinsäure beginnt das Basenpikrat zu kristallisieren. Nach dem Umlösen aus Methanol erhält man orangegelbe Kristalle vom Schmp. 156° (korr.) u. Zers.



Die thermische Zersetzung von Benzoylperoxyd in Cyclohexenlösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Bei unseren orientierenden Versuchen über die Hemmung des Benzoylperoxydzerfalles durch Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln fielen die Ergebnisse an Cyclohexen etwas aus dem Rahmen¹. Die Geschwindigkeit der ungehemmten Zersetzung war etwa nur halb so groß wie die der gehemmten in anderen Lösungsmitteln, ein Verhalten, das mit den dort entwickelten Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus der Zersetzung nicht gut vereinbar war.

Es stand uns damals nur eine kleine Menge eines Cyclohexens unbekannter Herkunft zur Verfügung; um die Ergebnisse zu überprüfen, haben wir Cyclohexen aus Cyclohexanol mit Kaliumbisulfat hergestellt und nach entsprechender Reinigung für unsere Versuche verwendet. Es wurden Zersetzungsversuche bei 80° C mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen unter Zusatz verschiedener Mengen von Benzochinon ausgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

$2 \cdot 10^{-3}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen bei 80°.

Benzochinon, Mole/Mol Cyclohexen	0		$1,13 \cdot 10^{-4}$		$2,65 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$
	0,5	1	0,5	1	1	1
Reaktionsdauer, Stdn.	6,35	12,6	7,06	14,16	15,68	16,62
Peroxydumsatz, % . . .	6,18	12,9	7,48	14,22	15,98	16,66

¹ J. W. Breitenbach und E. Kindl, Mh. Chem. 81, 1145 (1950).

Die kleine Zersetzungsgeschwindigkeit (6,5%/Std.), die wir früher ohne Chinonzusatz erhalten haben, kann nicht reproduziert werden. Ein gut gereinigtes Cyclohexen zeigt vielmehr ein durchaus normales Verhalten. Die Zunahme der Geschwindigkeit bei Gegenwart von Chinon, die wir schon früher festgestellt haben, wird allerdings bestätigt. Die Verhältnisse sind ähnlich den in Toluollösung vorliegenden. Neben der Hemmung durch Benzochinon in einer Reihe von Lösungsmitteln gibt es also andere Systeme, in denen das Chinon einen gegenteiligen Effekt, nämlich einen zusätzlichen Peroxydumsatz hervorruft. Die hier mitgeteilten Zahlen zeigen, daß diese Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit in erster Näherung der Wurzel aus der Chinonkonzentration proportional ist.

Das Verhalten von Natriumchlorit an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

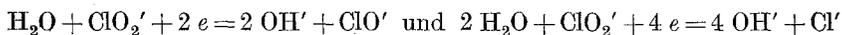
N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Bei dem großen technischen Interesse von Natriumchlorit besteht Bedarf an einer sauberen chemischen oder physikalisch-chemischen, analytischen Methode, die es gestattet, Chlorit neben Chlor anderer Wertigkeitsstufen in Lösung *spezifisch* und, wenn möglich, *quantitativ* zu erfassen. Da sich Chlorit bereits in schwach saurer Lösung zu Chlordioxyd zersetzt, kommen nur neutrale bzw. alkalische Lösungen in Frage. Es wurde versucht, diese Lücke auf *polarographischem Wege* zu füllen.

Über das polarographische Verhalten von Chlorit konnte in der Literatur *nichts* gefunden werden; von Chlorat ist bekannt, daß es an der Hg-Tropfkathode nicht reduzierbar ist. Die Reduktionspotentiale der beiden möglichen Halbketten



berechnen sich für In Lösungen zu +0,59 und +0,76 V (geg. n-Wasserstoffelektrode). Diese Zahlen allein besagen natürlich für das polarographische Verhalten nichts; so sollte Chlorat, das bekanntlich sehr schwer reduzierbar ist, das heißt eine hohe Überspannung erfordert, in In NaOH bei einem Potential von nur +0,35 V (geg. n H₂/H⁺-E.) zu Chlorit reduziert werden.

Aufnahmen von NaClO₂ (Präparat Degussa) in In NaOH als Grundelektrolyt gaben bei etwa -1,0 V gegen die ges. Kalomelektrode