

säuren oxydiert werden. So läßt sich die nachfolgend beschriebene Reaktion mit dem gleichen Ergebnis auch auf die Herstellung von Veratrumsäure aus Veratrumaldehyd übertragen.

Zur Herstellung der *Piperonylsäure* werden 100 g Piperonal in einem 2-l-Becherglas mit 200 ml Wasser von 60° übergossen und zum Schmelzen gebracht und durch ein sehr kräftig wirkendes Rührwerk emulgiert. Man fügt nun 10 ml Natronlauge 1,34 auf einmal hinzu und läßt innerhalb von 2 Stdn. 400 g Wasserstoffperoxyd 30 Gew.-% gleichmäßig zulaufen. Durch eine eingehängte gläserne Kühlspirale oder Erwärmen hält man die Temperatur bei 80°, wobei die Verflüchtigung von Piperonal durch Wasserdämpfe in erträglichen Grenzen bleibt. Durch weitere Zugabe von Natronlauge sorgt man stets für eine deutliche phenolphthalein-alkalische Reaktion, wozu noch weitere 80 ml Natronlauge gebraucht werden.

Die heftig gerührte Emulsion wird allmählich klar. Man rührt nach der letzten Zugabe noch eine weitere $\frac{1}{2}$ Std. und fügt dann rasch 120 ml konz. Salzsäure hinzu. Die Neutralisationswärme ist für die Ausfällung der Piperonylsäure von Vorteil, da nur heiß gefällte Piperonylsäure sich nach dem Abkühlen leicht absaugen läßt. Man läßt über Nacht stehen, saugt die Piperonylsäure ab und wäscht mit viel kaltem Wasser gut nach, preßt gut ab und trocknet im Vakuumtrockenschrank. Die Piperonylsäure bildet ein helles, etwas gelbstichiges, kristallines Pulver vom Schmp. zirka 225°. Man erhält 100 g entsprechend 90,3% d. Th.

Es ist durchaus wichtig, *stark zu rühren*, wozu ein hochoffener Glockenrührer geeignet ist. Bei geringerer Emulsionsbildung zersetzt sich ein erheblicher Teil des Wasserstoffperoxyds in der alkalischen Lösung, ohne Piperonal zu oxydieren. In diesem Fall braucht man eine weit höhere Menge Wasserstoffperoxyd.

Versuch einer Lösung des Wasserstoffsuperoxyd-Ferroion-Problems.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 3. Januar 1955.)

Das im Titel genannte Problem betrifft, wie ich kürzlich ausführte¹, die Frage, wieso die beiden Wasserstoffsuperoxyd-Reaktionen der Ferri-Reduktion und der Ferro-Oxydation fallweise in gemeinsamer Lösung zu konkurrieren vermögen, obwohl das Verhältnis der numerischen Beträge der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten² — $2,3 \cdot 10^{-5}$ — innerhalb weiter Bereiche eine solche Konkurrenz auszuschließen scheinen.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

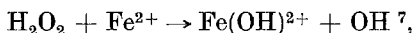
¹ Mh. Chem. 86, 10 (1955).

² 25° C.

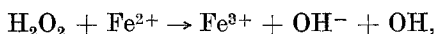
Zu diesem Gegenstand glaube ich gezeigt zu haben^{3, 1}, daß die bisherigen Bemühungen zur Aufklärung dieser Konkurrenz⁴ nicht erfolgreich waren; diese Bemerkung betrifft, um bloß die beiden maßgebendsten Untersuchungen zu nennen, einerseits die vielzitierte Publikation von *F. Haber* und *J. Weiss*⁵, andererseits die Arbeitenfolge von *W. G. Barb*, *H. J. Baxendale*, *F. George* und *K. H. Hargrave*⁶.

Liegt nun aber nicht die Vermutung nahe, daß der hohe Betrag der Geschwindigkeit der Ferriion-Reduktion auf der Ferro-Seite gegenüber ihrem niedrigen Betrag auf der Ferri-Seite darin seinen Grund haben mag, daß es auf der *Ferro*-Seite zu Umsetzung kommt im Rahmen eines *Bildungsvorganges*, auf der *Ferri*-Seite aber im Rahmen eines *Gleichgewichtes*.

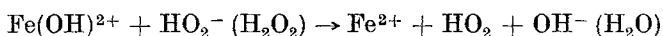
Besteht dieser Bildungsvorgang in der Umsetzung



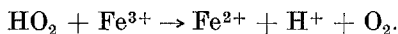
parallel der Reaktionslinie



so ist $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ offenbar befähigt, mit einer Geschwindigkeit weiter zu reagieren, die mit der der Fe^{2+} -Oxydation vergleichbar sein kann, sofern in hinlänglichem Ausmaße Verzweigung in Richtung



statthat⁸, gefolgt von



Ersichtlicherweise wirken abnehmende Azidität und zunehmender Ferriion-Gehalt in solcher Richtung.

³ Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

⁴ Auf solcherart einsetzende H_2O_2 -Katalyse beziehen sich die seinerzeit gelegentlich gebrauchten Benennungen „Katalase“ [*H. Wieland* und *W. Franke*, Ann. Chem. **475**, 1 (1929)], „Katalasestoß“ [*R. Kuhn* und *A. Wassermann*, ebenda **503**, 203 (1933)], nicht aber, worauf ich hinweisen möchte, die Bezeichnungen „Primärstoß“, „Primäreffekt“ (*Wieland* und *Franke*, l. c.), die der stoßweisen Oxydation praktisch nichotoxydabler Moleküllgattungen im H_2O_2 - Fe^{2+} -System gegolten haben, bewirkt, wie wir heute annehmen, durch Induktion im Wege zwischenzeitlich gebildeter OH-Radikale.

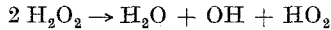
⁵ Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

⁶ Trans. Faraday Soc. **47**, 462, 591 (1951). Siehe auch Nature **163**, 692 (1949). — *J. H. Baxendale* und *P. George*, Intern. Congr. Biochem., Cambridge 1949, Abstr. S. 359. — *J. H. Baxendale*, Advances in catalysis and related subjects **4**, 31 (1952).

⁷ Auf der Ferri-Seite, bei eingestellter Ferri-Ferroion-Katalyse, dürfte diese Reaktion in Hinblick auf die außerordentlich geringe Konzentration von Ferroion im Vergleich zu der von Ferriion kaum irgendwie geschwindigkeitbeeinflussend sein.

Bewährt sich diese Vermutung, so läge ein gewisser Zusammenhang vor mit der in meiner ersten Arbeit³ über diesen Gegenstand geäußerten Annahme, daß es Hydroxylion ist, das im Zuge der großen Reaktionsgeschwindigkeit an der Sauerstoffentwicklung auf der Ferro-Seite — der vermeintlichen „Ferroionkatalyse“ — beteiligt ist.

⁸ Man erkennt, daß der Vorgang sich bruttogemäß durch



ausdrücken läßt, mit sei es direkter, sei es über Oxydation-Reduktion sich vollziehender Sauerstoffentwicklung (Katalyse).