

Um diesen Einwendungen zu begegnen und bereits vorliegende Arbeiten zu stützen, haben wir an umfangreichem Untersuchungsmaterial Serienversuche angestellt.

Sämtliche eingegangenen Blutproben wurden unter vergleichbaren Umständen untersucht. Die Aufbewahrung erfolgte in gut verschlossenen Präparatengläsern bei 3° (Kühlschrank). Die laufend ermittelten Analysenwerte wurden tabellenmäßig erfaßt und zeichnerisch ausgewertet. Das vorliegende Material läßt sich in drei Gruppen aufteilen (Bild 1–3). Bild 1 zeigt den normalen Verlauf des Abfalls der Blutalkoholwerte. Es ergibt sich im Mittel

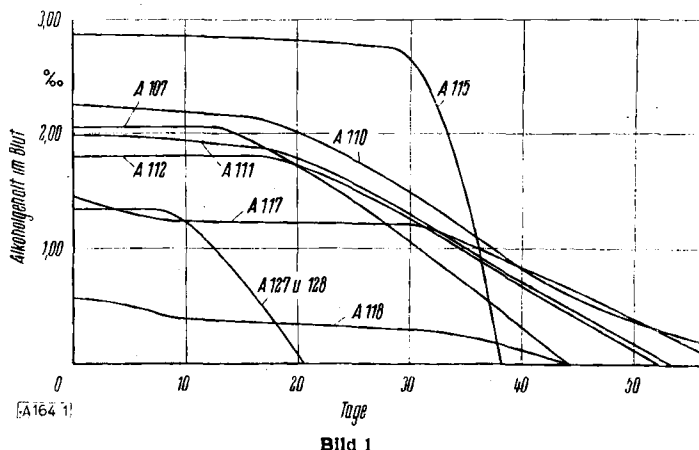


Bild 1

eine Konstanz über nahezu 12–14 Tage, — entgegen neueren Arbeiten von *Andrew* und *Neubauer*, die ein Absinken im Laufe von 24 h für möglich halten. Danach sinken die Werte bemerkbar. Im Anschluß tritt gewöhnlich ein leicht fauliger Geruch auf. Um den Fäulnisprozeß zu vervollständigen, werden die Proben anschließend bei Zimmertemperatur (19–20°) aufbewahrt und bis zum Absinken der Werte auf 0 analysiert. Nach unseren Ermittlungen ist unter den beobachteten Reaktionsbedingungen (Temperatur + 3°) nach etwa 40 Tagen der Alkohol im Blut restlos abgebaut, so daß der Nachweis nicht mehr zu führen ist. Erfolgt die Aufbewahrung der Proben bei Zimmertemperatur, so tritt ein wesentlich schnellerer Abbau ein.

Zuschriften

Über das Tetrahydrofuran-peroxyd

Von Dr. H. REIN, Augsburg

In dieser Zeitschrift¹⁾ erschien eine Rundschau über eine Arbeit von A. Robertson²⁾, in welcher die Isolierung und Eigenschaften von Tetrahydrofuran-peroxyd beschrieben werden. Das Peroxyd wird als ölige Flüssigkeit, welche sich bei 60–70° zu zersetzen beginnt, beschrieben. Es heißt dann weiter: „Lebhaft wird diese Zersetzung bei 100°, jedoch trat keine Detonation ein. Der Zerfall wird beschleunigt durch FeSO₄ sowie NaOH“. Nachdem eingangs schon eine besondere Stabilität im Gegensatz zu den Ätherperoxyden hervorgehoben und zum Schluß das Tetrahydrofuran-peroxyd noch als Polymerisationskatalysator für Styrol und Methacrylate vorgeschlagen wird, kann der Eindruck entstehen, Tetrahydrofuran-peroxyd sei eine verhältnismäßig harmlose Verbindung, die ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben ist. Davor muß nachdrücklich gewarnt werden, zumal Tetrahydrofuran infolge seines ausgezeichneten Lösevermögens künftig weite Verbreitung finden dürfte.

Nach unseren Feststellungen erfolgt die Peroxyd-Bildung beim Tetrahydrofuran mit ähnlicher Geschwindigkeit wie bei Äthyläther, was bei der nahen chemischen Verwandtschaft nicht Wunder nimmt. Auch bei destilliertem Tetrahydrofuran ist ein Peroxyd-Gehalt meistens bereits nach Stunden mit den üblichen Peroxydreaktionen nachweisbar, weshalb es sich empfiehlt, die gleichen Sicherheitsmaßnahmen wie bei Äthyläther zu treffen. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln oder sog. negativen Katalysatoren läßt sich die Peroxydbildung stark verzögern oder sogar gänzlich unterdrücken.

Tetrahydrofuran-peroxyd ist bereits verdünnt ein außerordentlich starkes Oxydationsmittel, das selbst sehr beständige Verbindungen energisch anzugreifen vermag. Wird peroxyd-haltiges Tetrahydrofuran verdunstet oder destilliert, so reichert sich das Peroxyd im Rückstand an und kann so konzentriert sehr unangenehme Reaktionen auslösen, die sich von der Verpuffung oder Entflammung bis zur brisanten Explosion bewegen, z. B.:

Technisches Tetrahydrofuran, welches zur Trocknung mit festem KOH vorbehandelt worden war, sollte auf dem Dampfbad in einer Glasapparatur destilliert werden. Aus Vorsicht war angeordnet worden, nur 90% des Kolbeninhalts überzudestillieren und den Rückstand zu verworfen. Infolge Unachtsamkeit wurde diese Anweisung jedoch nicht beachtet, sondern die Destillation soweit getrieben, daß nur Peroxyd zusam-

Bild 2 zeigt Proben mit sehr niedrigen Alkohol-Konzentrationen. Beträgt der Gehalt an Alkohol im Blut bis nahezu 0,2°/oo,

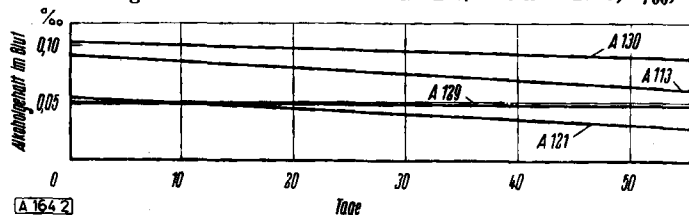


Bild 2

so ist bei + 3° der beobachtete Wert über 5–6 Wochen konstant. Dies ist verständlich, wenn man den Abfall prozentual auswertet. Dann liegen die Differenzen im Bereich der Analysenfehler und erst bei entsprechend längeren Zeiträumen wird der Abfall auf 0 eingetreten sein

Bild 3 gibt die Verhältnisse bei bereits faulig eingelieferten Proben wieder. Starkes Absinken fällt auf. Selbst die niedrigen Temperaturen können den bereits eingetretenen Alkohol-Abbau nicht mehr verhindern. Der Abfall auf 0 erfolgt bereits in wenigen Tagen

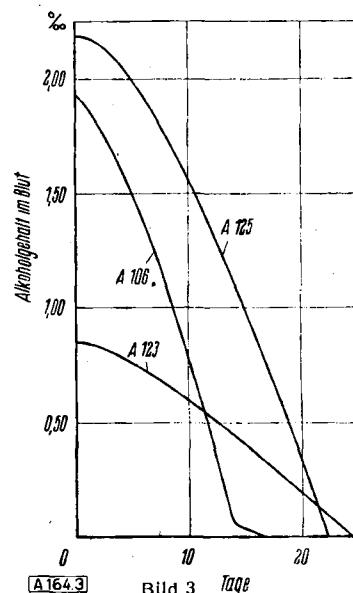


Bild 3

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß eine Erhöhung der Reduktionswerte selbst bei stark fauligen und ungünstig gelagerten Proben nicht eintritt. Wesentlich ist es jedoch, daß die Proben unverzüglich eingeschickt werden, da u. U. in geheizten Räumen Veränderungen eintreten können, die niedrigere Blutalkoholwerte liefern, als dem Zeitpunkt der Entnahme entspricht.

Eingeg. am 8. November 1948. [A 164]

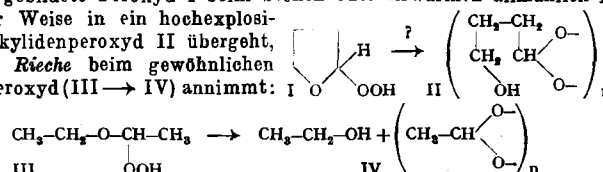
men mit bräunlichen Harzanteilen im Kolben zurückblieben. Ohne ersichtlichen äußeren Anlaß detonierte dieser Kolbenrückstand plötzlich unter vollständiger Zertrümmerung der Apparatur, und nur einem glücklichen Umstand war es zuzuschreiben, daß hierbei keine Personen verletzt wurden. Fensterglas wurde noch in zwei Meter Entfernung von den Splittern der Apparatur vollständig durchsiebt.

Dies zeigt, daß dem Tetrahydrofuran-peroxyd unbedingt ein gewisses Maß von Vorsicht entgegenzubringen ist, wenn man folgenschwere Unfälle vermeiden will. Mehrjährige Erfahrung hat gelehrt, daß bei Peroxyd-Freiheit auch die großtechnische Verwendung von Tetrahydrofuran keine besonderen Risiken einschließt.

Von R. CRIEGEE, Karlsruhe

Auf Wunsch der Schriftleitung gebe auch ich kurz meine Erfahrungen mit dem in der Überschrift genannten Peroxyd wieder. Zusammen mit R. Tannenberger³⁾ stellte ich die Verbindung in reinem Zustand her durch Autoxydation von reinem Tetrahydrofuran bei 45°. Nach 20 h wurde zunächst im Vakuum das überschüssige Ausgangsmaterial abdestilliert, dann durch Hochvakuumdestillation das Peroxyd isoliert. Es stellt ein farbloses Öl dar, Kp._{2 mm} 62°, Fp. ca. –5°, d₄²⁰ 1,118.

Die Konstitution entsprechend Formel I bewiesen wir durch Überführung mit Bleitetraacetat in γ-Butyrolacton sowie durch Oxydation mit Permanganat zu Bernsteinsäure. In kleinen Mengen scheint die Verbindung bei einiger Vorsicht tatsächlich harmlos zu sein, wenigstens ist uns niemals eine Verpuffung oder gar Explosion begegnet. Der von Rein beobachtete Unfall ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das primär gebildete Peroxyd I beim Stehen oder Erwärmen allmählich in gleicher Weise in ein hochexplosives Alkyliidenperoxyd II übergeht, wie es Rieche beim gewöhnlichen Ätherperoxyd (III → IV) annimmt:



Auf alle Fälle wird man mit den Verdampfungsrückständen des Tetrahydrofurans ebenso vorsichtig zu verfahren haben wie mit denjenigen des Äthyläthers. Das Gleiche gilt übrigens von sämtlichen niedermolekularen Äthern und Acetalen.

Eingeg. am 3. Sept. 1949. [A 225]

³⁾ Dissert. Karlsruhe 1946.

¹⁾ Diese Ztschr. 61, 344 [1949].

²⁾ Nature [London] 162, 153 [1948].