

# Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde

## Teil II. Prüfung der Methylenblau-Methode

Von Dr. G. SORGE und Prof. Dr. K. UEBERREITER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin

Alle untersuchten Peroxyde und Hydroperoxyde mit Ausnahme des Di-tert.-butylperoxyds, welches infolge der außergewöhnlich großen Zersetzungs-Aktivierungsenergie eine Sonderstellung einnimmt, führen mit Leukomethylenblau zu analogen Oxydationsprodukten und ergeben die gleiche Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration an aktivem Sauerstoff.

### 1. Einleitung

Das Methylenblau-Verfahren<sup>1)</sup> hat sich zur Bestimmung des Fluorennonperoxyds uneingeschränkt bewährt. Hier soll über Erfahrungen mit anderen Peroxyden berichtet und

insbes. erörtert werden, ob diese Methode allgemein zur Bestimmung von aktivem Sauerstoff anwendbar ist. In erster Linie interessiert daher, ob und inwieweit sich Eichkurven verschiedener Peroxyde decken.

Die Methylenblau-Methode ist zweifellos exakter als das Indamin-Verfahren<sup>1)</sup>, da die Extinktions-Zeit-Kurven keinen Extremalwert durchlaufen. Allerdings erfordert das Indamin-Verfahren geringeren experimentellen Aufwand und läßt sich bei Messungen in reinem Eisessig unbedenklich verwenden.

### 2. Messungen an niedermolekularen Peroxyden

#### a) Substanzen

In Tabelle 1 sind die geprüften Peroxyde aufgeführt, deren Gehalt (Spalte 5) bei I bis V jodometrisch nach der Eisessig-Methode von Wagner, Smith und Peters<sup>3)</sup> bestimmt wurde. Die Peroxyde VI bis VIII waren technisch rein; der Sauerstoff-Gehalt ist nach Angaben der Hersteller-Firmen aufgeführt. Die Literaturzitate (Spalte 7) verweisen auf Arbeiten über Darstellung und Reinigung der Peroxyde.

#### b) Reaktionsgeschwindigkeit

Die Peroxyde II, III und IV reagieren mit Leukomethylenblau genau so schnell wie Fluorennonperoxyd. Man erhält also dieselben Durchlässigkeits-Zeit-Kurven<sup>1a)</sup>. Die Peroxyde V, VI und VII hingegen reagieren (ebenso wie die hochmolekularen Peroxyde) bei Zimmertemperatur wesentlich langsamer als Fluorennonperoxyd (vgl. Bild 1). Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit der Reaktionen sei die Zeit, während der die optische Durchlässigkeit auf den halben

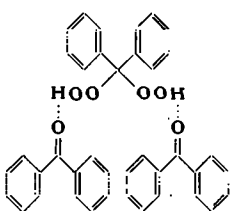
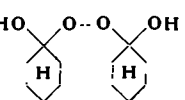
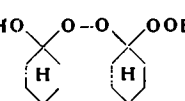
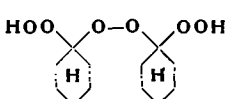
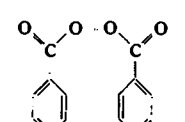
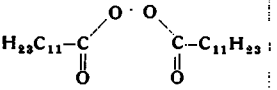
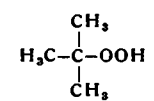
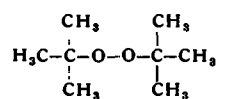
Nr.	Name	Formel	Fp (°C)	Gehalt %	t <sub>1/2</sub> <sup>22°</sup> (min)	Lit.
I	Fluorennonperoxyd (Molekelverbindung aus Fluorennon und 9,9-bis-Hydroperoxyfluoren)		108	97	0,5	<sup>2, 3)</sup>
II	1,1'-Dioxydicyclohexylperoxyd		67/69	95	0,5	<sup>4)</sup>
III	1-Oxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxyd		76	99	0,5	<sup>5)</sup>
IV	1,1'-bis-Hydroperoxydicyclohexylperoxyd		83	100	0,5	<sup>6)</sup>
V	Benzoylperoxyd		106/107	100	15	<sup>7)</sup>
VI	Lauroylperoxyd		49/50	94/95	15	—
VII	Tert.-butylhydroperoxyd		—	75	7	<sup>7)</sup>
VIII	Di-tert.-butylperoxyd		—	95/98	—	<sup>7)</sup>

Tabelle 1. Test-Peroxyde zur Prüfung des Methylenblau-Verfahrens

<sup>1)</sup> K. Ueberreiter u. G. Sorge, diese Ztschr. 68, 352 [1956]; <sup>1a)</sup> ebenda Bild 5; <sup>1b)</sup> ebenda. Hier konnte diese Korrektur vernachlässigt werden, da es sich nur um Relativmessungen handelte. Die Schichtdicken-Differenz zwischen Meß- und Vergleichsküvette ist die Ursache für die Achsenabschnitte der Eichkurve (Bild 6 von Teil I).

<sup>2)</sup> G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 295 [1940].

<sup>3)</sup> R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

<sup>4)</sup> M. Stoll u. W. Scherrer, Helv. chim. Act. 13, 142 [1930].

<sup>5)</sup> W. Cooper u. W. H. T. Davison, J. chem. Soc. [London] 1952, 1180.

<sup>6)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1575 [1900].

<sup>7)</sup> N. A. Milas u. D. M. Surgenor, J. Amer. chem. Soc. 68, 205 [1946].

<sup>8)</sup> Ch. D. Wagner, R. H. Smith u. E. D. Peters, Analytic. Chem. 19, 976 [1947].

Wert der gesamten Durchlässigkeitsänderung bei vollständiger Reaktion sinkt. Während dieser Halbwertszeit nimmt also die Durchlässigkeit von  $D_0 = 1$  bzw. 100% auf  $\frac{D_0 + D_\infty}{2}$  ab. Die so definierten Werte sind mit  $t_{1/2}^{33^\circ}$  bezeichnet (Spalte 6 von Tabelle 1). Sie können nur der

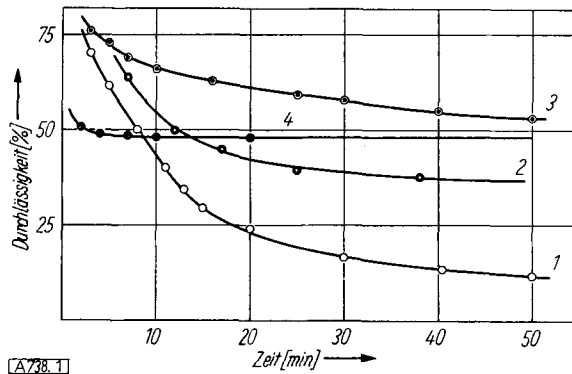


Bild 1  
Zeitabhängigkeit der Durchlässigkeit  
Kurven: 1. Benzoylperoxyd; 2. t-Butylhydroperoxyd;  
3. Polystyrolperoxyd; 4. Fluorenperoxyd

Größenordnung nach richtig sein, da sie einerseits (bei den schnell reagierenden Peroxyden I bis IV) nicht ohne weiteres genau zu messen sind, andererseits (bei den langsam reagierenden Peroxyden V bis VII) noch von  $D_\infty$  abhängen. Der Zusammenhang zwischen  $t_{1/2}^{33^\circ}$  und  $D_\infty$  ist unübersichtlich, weil über die Kinetik der Bruttoreaktion keine genauen Angaben vorliegen. Jedenfalls läuft die Bruttoreaktion nicht nach einer ganzzahligen Ordnung ab.

Man kann die Meßzeiten bei langsam reagierenden Peroxyden abkürzen, indem man das Reaktionsgemisch vorsichtig in einem 50- $\text{cm}^3$ -Erlenmeyer-Kolben erhitzt, bis das Benzol zu sieden beginnt, und dann rasch auf Zimmertemperatur abkühlt. Diese Durchlässigkeitsendwerte stimmen mit den Endwerten nicht er-

hitzter Lösungen überein. Gleichbleibende Durchlässigkeit über 36 h hinaus wurde als Beweis für einen Endwert angesehen.

### c) Unabhängigkeit der Methode von der Peroxyd-konstitution

Die Extinktion, also der dekadische Logarithmus der reziproken Durchlässigkeit, ist bei Lösungen, die dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen, proportional der Konzentration und Schichtdicke:

$$\lg(I/D) = \lg(I_0/I) = E = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (1)$$

Die gemessenen und nach Gleichung (1) berechneten Extinktionen sowie deren Abhängigkeit von der Peroxyd-Konzentration und damit vom aktiven Sauerstoff enthält Tabelle 2.

Gemessen wurde im Absorptionsmaximum (Wellenlänge  $\lambda = 643 \text{ m}\mu$ ) in Quarzküvetten von ca. 10 mm Schichtdicke. Die genaue Schichtdicke wurde absorptionspektrometrisch durch Vergleich mit einer Präzisionsküvette unter Anwendung des Lambert-schen Gesetzes ermittelt. Die angegebenen Extinktionen sind bereits auf die Schichtdicke  $d = 10,0 \text{ mm}$  umgerechnet<sup>1b)</sup>.

In Bild 2 sind die Extinktionen in Abhängigkeit von der Konzentration an aktivem Sauerstoff gemäß Tabelle 2

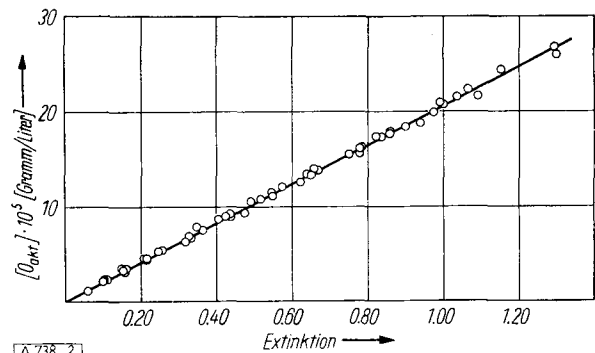


Bild 2  
Extinktionsmessungen an 7 Test-Peroxyden

Nr.	Peroxyd		1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	Fluorenperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	1,08	2,16	3,24	5,40	7,56	10,8	16,2	21,6	
		Extinktion	0,060	0,100	0,155	0,256	0,365	0,516	0,783	1,036	
		Gleichung	$(O_{akt}) = (20,8 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
II	1,1'-Dioxydicyclohexylperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	4,45	8,90	13,4	17,8	22,3	26,7			
		Extinktion	0,216	0,425	0,640	0,860	1,065	1,293			
		Gleichung	$(O_{akt}) = (20,7 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
III	1-Oxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	2,21	4,40	6,65	8,85	11,05	13,25	15,45	17,70	19,90
		Extinktion	0,102	0,214	0,332	0,438	0,548	0,650	0,750	0,860	0,975
		Gleichung	$(O_{akt}) = (20,5 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
IV	1,1'-bis-Hydroperoxydicyclohexylperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	3,48	5,22	6,95	10,45	13,9	17,4	20,9	24,35	
		Extinktion	0,162	0,246	0,328	0,491	0,656	0,824	0,991	1,155	
		Gleichung	$(O_{akt}) = (21,0 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
V	Benzoylperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	3,12	6,25	9,35	12,5	15,6	18,7	21,8		
		Extinktion	0,158	0,319	0,475	0,624	0,780	0,940	1,091		
		Gleichung	$(O_{akt}) = (20,1 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
VI	Lauroylperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	2,30	4,60	6,90	9,20	11,5	13,8	16,1	18,4	20,7
		Extinktion	0,110	0,210	0,347	0,436	0,546	0,668	0,780	0,900	1,000
		Gleichung	$(O_{akt}) = (20,5 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								
VII	t-Butylhydroperoxyd	$(O_{akt}) \cdot 10^5 \text{ (g/l)}$	3,46	8,65	12,10	17,3	25,95				
		Extinktion	0,149	0,405	0,575	0,836	1,300				
		Gleichung	$(O_{akt}) = (19,5 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)}$								

Tabelle 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration an aktivem Sauerstoff

graphisch dargestellt. Die Funktion ist linear und unabhängig von der Konstitution der Peroxyde. Die Gleichung der Geraden lautet:

$$(O_{akt}) = (20,5 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \cdot \lg(I_0/I) \text{ (g/l)} \quad (2)$$

#### d) Genauigkeit der Messungen

Die angegebenen Fehler sind mittlere Fehler des Mittelwertes. Die mittleren Fehler von Einzelmessungen sind bei den in Tabelle 2 aufgeführten Gleichungen, also bei Messungen mit Eichkurve, etwa dreimal, bei Messungen nach Gleichung (2), also ohne vorherige Aufnahme einer Eichkurve, etwa zehnmal so groß wie die jeweils angegebenen mittleren Fehler des Mittelwertes.

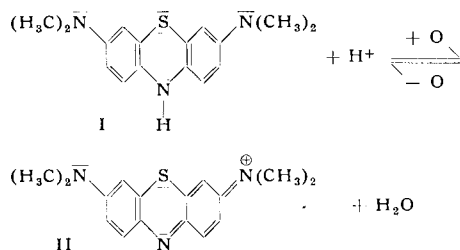
Für die mittleren Fehler von Einzelmessungen erhält man bei

Eichkurve I: $\pm 0,09 \cdot 10^{-5}$	Eichkurve V: $\pm 0,06 \cdot 10^{-5}$
Eichkurve II: $\pm 0,24 \cdot 10^{-5}$	Eichkurve VI: $\pm 0,17 \cdot 10^{-5}$
Eichkurve III: $\pm 0,11 \cdot 10^{-5}$	Eichkurve VII: $\pm 0,17 \cdot 10^{-5}$
Eichkurve IV: $\pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	Gleichung (2): $\pm 0,32 \cdot 10^{-5}$

Wie man erkennt, sind Einzelmessungen mit Eichkurve wesentlich, manchmal um eine Größenordnung genauer als Messungen nach Gleichung (2).

### 3. Zum Reaktionsmechanismus

Die Konstitutionsunabhängigkeit der Eichkurve in Bild 2 für aktiven Sauerstoff legt die Vermutung nahe, daß die Methode absolute Peroxyd-Bestimmungen (ohne Aufnahme einer Eichkurve) ermöglicht. Dies soll absorptionspektrometrisch geprüft werden. Notwendige Voraussetzung für eine Absolutmethode ist eine eindeutige Reaktion, in diesem Falle also der Leuko-Verbindung mit Sauerstoff. Gemäß



sollte pro g-Atom aktiven Sauerstoffs ein g-Mol Methylenblau-Kation gebildet werden, so daß nach Gleichung (2) bei  $\lg(I_0/I) = 1,00$  die Farbstoffkonzentration

$$c = \frac{20,5}{16,0} \cdot 10^{-5} = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ gmol/l}$$

betragen sollte. Das einwertige Kation (II) hat einen maximalen molaren Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon_{\max} = \frac{\lg(I_0/I)}{c \cdot d} = 88100 \text{ (l/gmol} \cdot \text{cm)}, \quad (1a)$$

wie aus dem Absorptionsspektrum (Bild 3, Kurve 1) zu ersehen ist.

Das Spektrum wurde an einer Lösung von ca. 0,1 g getrocknetem Methylenblau (Merck) in 5 cm<sup>3</sup> Methanol, die mit benzolischer Trichloressigsäure-Lösung (0,25 %) auf 50,0 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und dann 1:50 verdünnt wurde, erhalten. Gemessen wurde in 10 mm-Küvetten bei einer Konzentration von  $7,0 \cdot 10^{-6}$  gmol/l.

Gleiche Spektren erhielten Lewis und Bigeleisen<sup>9)</sup> sowie Michaelis und Granick<sup>10)</sup> in Äthanol. Aus dem Absorptionsmaximum ergibt sich für  $\lg(I_0/I) = 1,00$  und die Schichtdicke  $d = 1,00$  cm eine Farbstoffkonzentration

$$c = 1/88100 = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ gmol/l},$$

<sup>9)</sup> G. N. Lewis u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 65, 1144 [1943].  
<sup>10)</sup> L. Michaelis u. S. Granick, ebenda 67, 1212 [1945].

also in erster Näherung der gleiche Wert wie aus obiger Reaktionsgleichung und Gleichung (2).

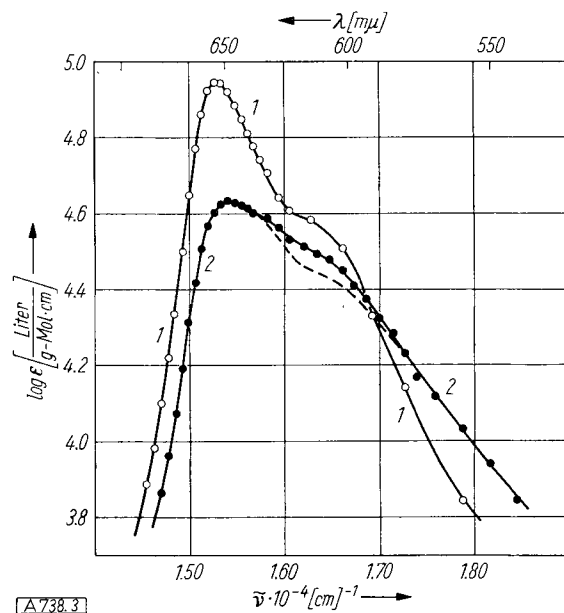


Bild 3  
 Absorptionsspektren  
 Lösungsmittel: Benzol (0,2 % Methanol enthaltend) mit 2,5 g/l  
 Trichloressigsäure  
 Kurven: 1.) Methylenblau (Chlorid); 2.) Oxydationsprodukte des  
 Leukomethylenblaus

Die Oxydation des Leukomethylenblaus verläuft jedoch weitaus komplizierter. Lewis und Bigeleisen<sup>11)</sup> finden bei der entsprechenden Photo-Oxydation fünf verschiedene Oxydationsstufen. Redox-Gleichgewichte dieser Art führen über Semichinon-Formen, von großem Einfluß ist ferner die Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Epstein, Karush und Rabinowitch<sup>12)</sup> beschreiben bei Thionin 13 verschiedene Formen. Für Methylenblau zeigt Tabelle 3 einen Ausschnitt aus dem vollständigen Gleichgewichtsschema. Außerdem treten noch Dimere auf, wenngleich ihr Anteil in guten Lösungsmitteln gering ist. Lewis und Mitarbeiter<sup>13)</sup> diskutieren ferner ein farbloses oxydiertes Kation, das sich aus 9 (Tabelle 3) durch amphotere Addition herleitet.

Oxydiert man Leukomethylenblau unter den hier festgelegten Bedingungen (also in Benzol, welches Trichloressigsäure enthält) mit Peroxyden, so resultiert das Spektrum 2 (Bild 3). Dieses Spektrum der Oxydationsprodukte unterscheidet sich deutlich vom Spektrum 1 des reinen Methylenblaus. Der maximale molare Extinktionskoeffizient ist gegenüber dem ersten Spektrum unter geringer Blauverschiebung auf etwa die Hälfte gesunken, während die relative Ordinate der für Thiazin-Derivate charakteristischen „Schulter“ ( $\bar{\nu} = 1,66 \cdot 10^4$ ) zugenommen hat. Das Spektrum 2 einer bestimmten Oxydationsstufe des Farbstoffs zuzuordnen, ist nicht möglich. Spektrochemische Studien über Methylenblau liegen fast ausschließlich in wäßrigen oder wasserähnlichen Lösungen vor, so daß Schlüsse auf die Verhältnisse in Benzol zu unsicher sind. Für die Beurteilung des Analysenverfahrens ist jedoch allein entscheidend, daß sich unabhängig von der Peroxyd-Konstitution stets das Spektrum 2 ergibt. Auch die Konzentration des Peroxyds ist ohne Einfluß. Kurve 2 wurde einerseits durch Oxydation der Leuko-Verbindung mit

<sup>11)</sup> G. N. Lewis u. J. Bigeleisen, ebenda 65, 2419 [1943].

<sup>12)</sup> L. F. Epstein, F. Karush u. E. Rabinowitch, J. opt. Soc. America 37, 77 [1941].

<sup>13)</sup> G. N. Lewis, O. Goldschmid, T. T. Magel u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 65, 1150 [1943].

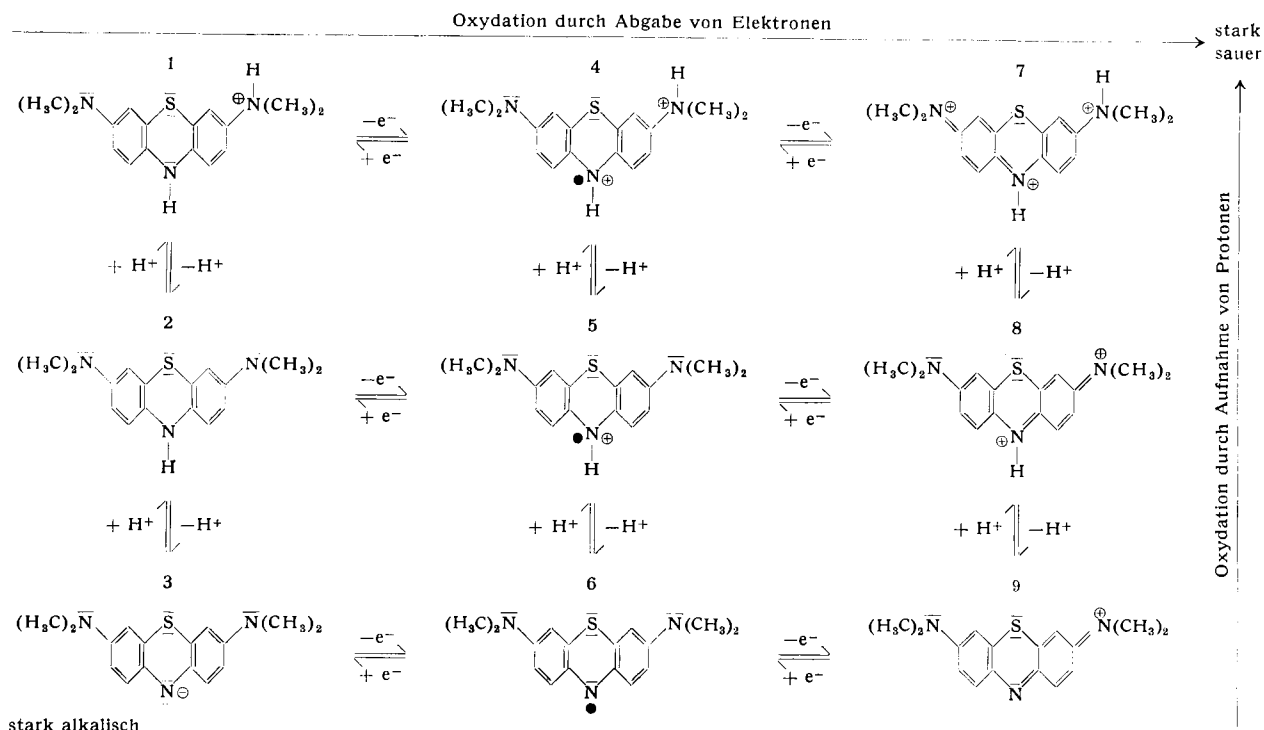


Tabelle 3. Gleichgewichts-Schema für Methylenblau

hundertfachem Überschuß an 1,1'-bis-Hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxyd erhalten, andererseits durch Oxydation mit wenig Fluorennonperoxyd (ca.  $\frac{1}{10}$  der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge). Im letzteren Fall ergab sich lediglich im kurzwelligen Teil des Spektrums eine geringfügige Abweichung, die in Bild 3 durch eine unterbrochene Linie gezeichnet ist. Somit ist die Voraussetzung der Gleichung (2), eine eindeutige Reaktion, spektrometrisch bestätigt.

Trotzdem sollte bei dem Versuch, Gleichung (2) auf andere Peroxyde als die bisher untersuchten zu übertragen, ihre Gültigkeit vorher experimentell geprüft werden. Di-*t*-butylperoxyd (VIII) reagiert z. B. nicht mit Leukomethylenblau wegen seiner besonders großen Aktivierungsenergie der Zersetzung (36 bis 40 kcal/Gramm-Mol)<sup>14</sup>. Dadurch wird wiederum die selektive Bestimmung von VII neben VIII möglich, was insofern von Bedeutung ist, als bei Darstellung (7) des ersteren zunächst ein Gemisch beider entsteht. Die in Tabelle 2 für *t*-Butyl-hydroperoxyd angegebenen Werte sind an einem Gemisch aus 75% VII und 25% VIII erhalten worden.

#### 4. Messungen an hochmolekularen Peroxyden

Als Beispiele für die Empfindlichkeit der Methode sollen zwei Meßreihen an hochmolekularen Peroxyden gegeben werden. Die eine (Tabelle 4; Bild 4, Kurve 1) bezieht sich auf ein Polystyrol vom Polymerisationsgrad 800, welches unter Zusatz von Fluorennonperoxyd bei 15°C durch Bestrahlen mit monochromatischem Blaulicht unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff blockpolymerisiert wurde. Zur Messung der peroxydischen Gruppen wurde das Polymerisat durch viermaliges Umfällen aus verdünnter Lösung gereinigt, um adsorbiertes Peroxyd zu entfernen. Die zweite Meßreihe (Tabelle 4; Bild 4, Kurve 2) bezieht sich auf ein (gleichfalls hochgereinigtes) Poly-methylmethacrylat vom Polymerisationsgrad 80\*)..

<sup>14</sup>) R. K. Brinton u. D. H. Volman, J. chem. Physics 20, 25 [1952].  
\*) Die Probe wurde uns liebenswürdigweise von Herrn Prof. Dr. G. V. Schulz überlassen.

Peroxyd	Konz. (g/l)	Extinktion	(O <sub>akt</sub> ) · 10 <sup>5</sup> (g/l)	Gew. % akt. Sauerstoff	Mittelwert aus Spalte 5
Polystyrol-peroxyd	0,61	0,332	6,81	1,12 · 10 <sup>-2</sup>	1,08 · 10 <sup>-2</sup>
	1,05	0,535	10,97	1,04 · 10 <sup>-2</sup>	
	1,61	0,851	17,45	1,08 · 10 <sup>-2</sup>	
Polymethacrylsäure-methylester-peroxyd	1,35	0,229	4,69	0,34 · 10 <sup>-2</sup>	0,36 · 10 <sup>-2</sup>
	1,95	0,357	7,32	0,38 · 10 <sup>-2</sup>	
	2,55	0,431	8,84	0,35 · 10 <sup>-2</sup>	
	3,28	0,580	11,89	0,36 · 10 <sup>-2</sup>	

Tabelle 4  
Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion bei hochmolekularen Peroxyden

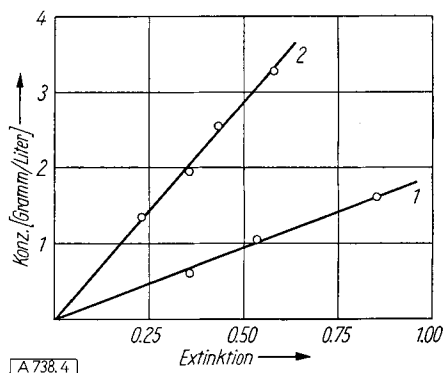


Bild 4  
Extinktionsmessungen an hochmolekularen Peroxyden  
Kurven: 1.) Polystyrolperoxyd; 2.) Polymethylmethacrylatperoxyd

Beide Peroxyde reagieren mit Leukomethylenblau langsam (Bild 1), ergeben jedoch gleichfalls lineare Beziehungen zwischen Konzentration und Extinktion. Setzt man die Gültigkeit von Gleichung (2) auch hier voraus, so folgt mit Hilfe der angegebenen Polymerisationsgrade, daß (im Mittel) je sieben Polystyrol-Molekeln vier monofunktionelle Peroxyd-Gruppen enthalten. Für das Poly-methylmethacrylat ergibt sich ein Gehalt von einer Peroxyd-Gruppe in 66 Molekeln.

Die Methylenblau-Methode zeigte auch, daß frisch destilliertes Monostyrol bereits nach einstündigem Stehen an feuchter Luft nachweisbare Mengen Luftsauerstoff peroxydisch gebunden hatte. Nur ganz sorgfältig im Stickstoff-Strom destilliertes und unter Luftabschluß thermisch polymerisiertes Styrol erwies sich als Peroxyd-frei, während die meisten „rein thermischen“ Polymerisate des Styrols Peroxyde enthielten. Möglicherweise sind manche bisher ungeklärten Streuungen polymerisationskinetischer Messungen (etwa nicht reproduzierbare Induktionsperioden) auf diese Weise zu klären. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß Peroxyde bereits in Konzentrationen kinetisch wirksam werden, die nach üblichen analytischen Methoden noch nicht einmal qualitativ erfaßt werden können. Bekanntlich gilt die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit als ganz besonders empfindliche Reinheitsprüfung des betr. Monomeren.

### 5. Alterung der Leukomethylenblau-Lösung

Zur Bestimmung der Extinktionswerte der Peroxyde I, III, V, VI und VII diente eine Leukomethylenblau-Lösung, die sechs Monate unter reinstem Stickstoff (Firma Osram, Berlin; Wasserdampf und Sauerstoff nach Angabe der Firma nicht nachweisbar und kleiner als 0,001 %) lagerte, wie in Teil I beschrieben wurde. 1 cm<sup>3</sup> der Lösung in 20 cm<sup>3</sup> Benzol-Trichloressigsäure (0,5 %) ergab bei 643 mμ eine Extinktion von 0,05 (gegen 0,5%ige benzolische Trichloressigsäure bei 10,0 mm Schichtdicke gemessen). Anschließend wurde die gleiche Lösung unter Stickstoff, der neben 0,1 % Sauerstoff noch Wasserdampf enthielt, gelagert. Sie färbte sich allmählich rotbraun; die Farbintensität nahm laufend zu. Das Extinktionsmaximum der angesäuerten Lösung lag unverändert bei 643 mμ, die Extinktion war jedoch nach einigen Monaten von 0,05 auf 0,25 gestiegen. Mit dieser teiloxidierten Lösung aufgenommenen Eichkurven der Peroxyde I, II und IV zeigt Bild 5. Sie weichen von den Werten der ungealterten Lösung ab,

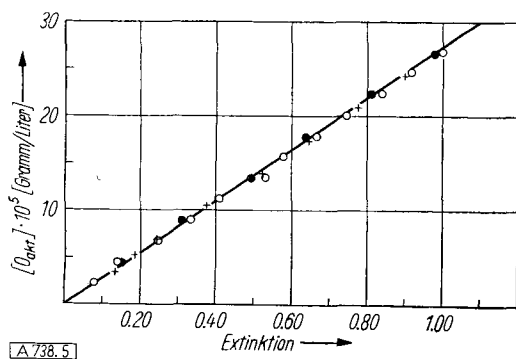


Bild 5

Extinktionsmessungen mittels gealterter Leukomethylenblau-Lösung  
○ Fluorenperoxyd, ● Dioxy-dicyclohexyl-peroxyd, + 1,1'-bis-Hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxyd

sind jedoch ebenfalls unabhängig von der Konstitution des Peroxyds, so daß Relativmessungen mit Eichkurven auch bei gealterten Lösungen möglich sind. Eichkurven sind überflüssig und Gleichung (2) ohne weiteres anwendbar, wenn die Extinktion der Vergleichslösung (10 mm Schichtdicke) den Wert 0,05 nicht überschreitet, was von Zeit zu Zeit nachzuprüfen ist. Möglicherweise wird die Lösung günstiger über Platin-Asbest in Wasserstoff-Atmosphäre als unter Stickstoff aufbewahrt, vor allem, wenn kein sauerstoff-freier Stickstoff zur Verfügung steht.

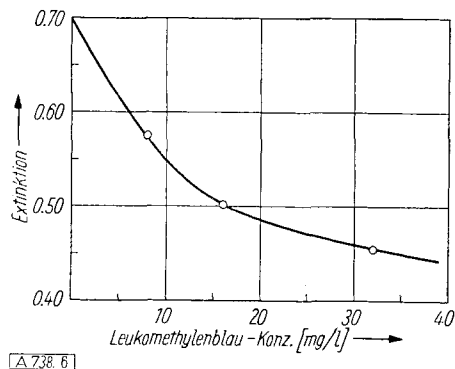


Bild 6

Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration an Leukomethylenblau bei gealterter Lösung

Der Unterschied beider Eichkurven beruht darauf, daß die durch Peroxyde bedingte Extinktion bei gealterten Lösungen von der Leukomethylenblau-Konzentration abhängig wird, wie Bild 6 am Beispiel des Fluorenperoxyds zeigt. Extrapoliert man die Extinktionen auf die Leukomethylenblau-Konzentration Null, so erhält man die in Tabelle 2 für die Peroxyde II und IV angegebenen Werte und damit wieder die Eichkurve der ungealterten Lösung. Die Extrapolation ist zeitraubend und, da sie nicht linear erfolgen kann, ungenau. Für präzise Messungen mit gealterten Lösungen ist daher die relative Peroxyd-Bestimmung nach Eichkurven vorzuziehen.

Weiter ist wesentlich, daß sich die optimale Trichloressigsäure-Konzentration in der gealterten Lösung im Laufe der Zeit ändert; wahrscheinlich nimmt sie aus der Luft Feuchtigkeit auf, wodurch sich der p<sub>H</sub>-Wert ändert. Von der Trichloressigsäure-Konzentration hängen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten als auch die Extinktionsendwerte ab, wie Tabelle 5 und Bild 7 am Beispiel des Fluorenperoxyds zeigen. Es gibt jedoch einen größeren Konzentrationsbereich, im vorliegenden Fall zwischen 1,5 und

(CCl <sub>3</sub> COOH) (g/l)	Extinktion nach 10 min	Extinktion nach 4 h
0,25	< 0,1	0,160
0,50	0,244	0,260
1,00	0,290	0,315
1,50	0,315	0,316
2,50	0,311	0,314
3,00	0,308	0,315
5,00	0,288	0,297

Tabelle 5

Einfluß der Trichloressigsäurekonzentration auf die Extinktion und Reaktionsgeschwindigkeit. Oxydationsmittel: Fluorenperoxyd

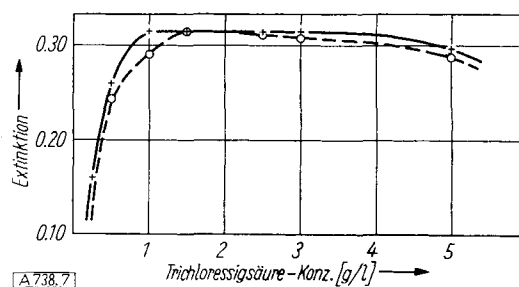


Bild 7

Einfluß der Trichloressigsäure-Konzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit und Extinktion  
— — Extinktionswerte nach 10 min, — — Extinktionswerte nach 4 h

3,0 g/l Trichloressigsäure, in welchem die Extinktionswerte praktisch konstant sind. Bei der ungealterten Lösung ist noch etwa die doppelte Konzentration ohne Einfluß auf die Reaktion. Der optimale Konzentrationsbereich, in dem also die Reaktionsgeschwindigkeit ihren größten Wert hat, ist für jede Leukomethylenblau-Lösung experimentell zu bestimmen und nach längerem Lagern zu kontrollieren. Die Wellenlänge des Extinktionsmaximums bleibt über einen Bereich von 0,25 bis 5,00 g/l Trichloressigsäure konstant.

Warum die sauren Lösungen gegen molekularem Sauerstoff stabil sind, ist noch ungeklärt. Alle Versuche, die Trichloressigsäure durch andere Säuren zu ersetzen, scheiterten; entweder waren die entstehenden Salze unlöslich, oder der Luftsauerstoff verursachte Störungen. Die Methode ist also nur in Anwesenheit von Trichloressigsäure in einem ganz bestimmten Konzentrationsbereich brauchbar.

## 6. Arbeitsvorschrift

Mit Hilfe der beschriebenen Ergebnisse kann eine erweiterte Arbeitsvorschrift zur Peroxyd-Bestimmung gegeben werden:

Man stelle sich eine Lösung von wasserfreier Trichloressigsäure (Merck, p. a.) in Benzol (Merck, kristallisierbar, p. a.) her. Die Konzentration der Säure soll zwischen 1,5 und 5,0 g/l liegen. Der optimale Bereich ist experimentell zu ermitteln, da er vom Wassergehalt des Benzols abhängt. Ungefähr 15 cm<sup>3</sup> dieser Lösung versetzt man erst mit 1,00 cm<sup>3</sup> einer Lösung von ca. 0,3 g Leukomethylenblau in Benzol, dann mit höchstens 2 cm<sup>3</sup> einer etwa 10<sup>-4</sup>-molaren Peroxyd-Lösung (in Benzol). Schließlich füllt man mit der Säure-Lösung auf 20,00 cm<sup>3</sup> auf. Die Extinktion der durch Peroxyd-Zusatz blauen Lösung wird bei 643 mμ (im Extinktionsmaximum) nach ca. 5 min gegen eine Vergleichslösung in 10 mm-Küvetten gemessen. Die Reaktion mit langsam reagierenden Peroxyden kürzt man durch Erhitzen ab. Wenn die Extinktion der

Vergleichslösung (gemessen gegen Benzol in 10 mm-Küvetten bei 643 mμ) < 0,05 ist, gilt Gleichung (2). Bei gealterten Leukomethylenblau-Lösungen mit Extinktionen > 0,05 sind Absolutbestimmungen nach Gleichung (2) nur durch Extrapolieren möglich; Messungen mit Eichkurven sind dann vorzuziehen. Der genannte Grenzwert der Extinktion wird auch nach sechsmonatiger Lagerung nicht überschritten, wenn man die Lösung im Dunkeln unter Reinst-Stickstoff, wie er etwa zu Glühlampenfüllungen verwendet wird, aufbewahrt, während schon Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf genügen, um im Verlaufe einiger Wochen Alterungserscheinungen zu verursachen.

Für Proben einiger Peroxyde danken wir der Firma Oxydo (Emmerich) und den Elektrochemischen Werken München (Höllriegelskreuth). Dem Senat von Berlin gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung aus ERP-Mitteln.

Eingegangen am 11. Juni 1956 [A 738]

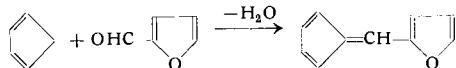
## Zuschriften

### Synthesen des 6-Furyl-fulvens und zwei seiner Vinylen-Homologen

Von Dr. CARL HEINZ SCHMIDT

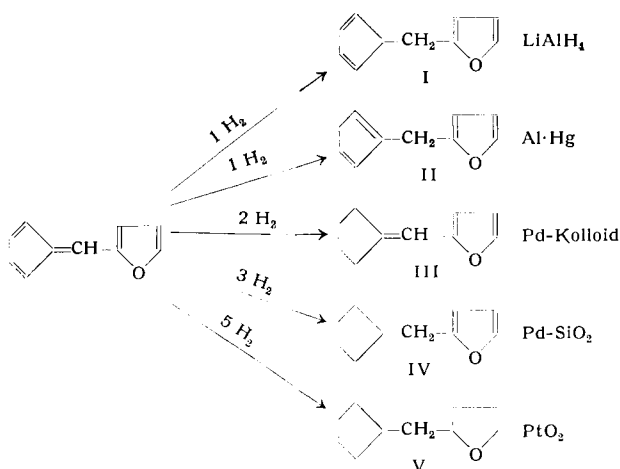
Aus dem Organisch-chemischen Institut der T. H. Aachen

Durch Kondensation von Cyclopentadien und Furfurol in Methanol mittels Diäthylamin konnte erstmals ein einfaches heterocyclisches, fortlaufend konjugiertes Fulven, das 6-Furyl-fulven in guter Ausbeute dargestellt werden<sup>1)</sup>:



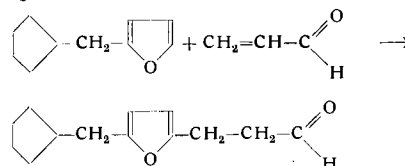
Die Substanz läßt sich i. V. unzersetzt destillieren. Kp<sub>2</sub>: 91 °C, Fp 39–40 °C. Das zu dunkelroten, blättchenartigen Kristallen erstarrende Öl besitzt einen eigenartigen, aromatischen, an Azobenzol erinnernden Geruch. Wie alle Fulvene neigt Furyl-fulven zur Polymerisation. Bei tiefer Temperatur ist es längere Zeit beständig.

Hydrierung von 6-Furyl-fulven ergibt:

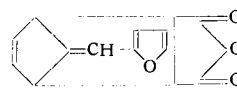


I und II reagieren äußerst heftig mit ätherischer Maleinsäureanhydrid-Lösung unter Abscheidung von nicht kristallisierenden Harzen; III und IV ergeben wohldefinierte Addukte des Endoxo-Typs; die bei III mögliche Spiran-Form scheint sich nach den bisherigen Befunden nicht zu bilden. Das Cyclopentyl-me-

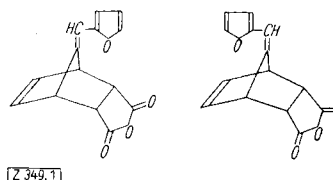
thyl-furan (IV) reagiert mit α,β-ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, z. B. ergab Acrolein:



Furyl-fulven addiert Maleinsäureanhydrid analog bekannten Fällen zu:

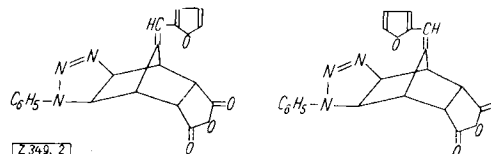


Nach dem Analysenergebnis addiert wider Erwarten nur 1 Mol Maleinsäureanhydrid. Das farblose Addukt bildet sich schon beim Vermischen molarer Mengen der Komponenten bei Raumtemperatur unter Erwärmung und Farbaufhellung. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich zwei Isomere bilden:



Nach den bisherigen Versuchen scheint mit oder ohne Lösungsmittel, auch bei leicht erhöhter Temperatur nur die endo-cis-Form zu entstehen. Beim Erhitzen in Xylol bildet sich dagegen das exo-Isomere.

Das bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an Furyl-fulven entstehende Bicyclohepten-Ringsystem addiert glatt Phenylazid unter Hydrotriazol-Bildung. Beim endo-Addukt konnten folgende Isomere isoliert werden:

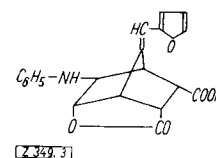


Die Zersetzung eines der beiden Isomeren unter N<sub>2</sub>-Abspaltung führte zur erwarteten Phenylamino-lactonsäure, ein Beweis für die endo-Konfiguration des Maleinsäureanhydrid-Adduktes.

Das Maleinsäureanhydrid-Addukt läßt sich partiell zur Di- und Tetrahydro-Verbindung hydrieren.

Ebenso gelingt die Umlagerung des endo-cis-Dihydro-Adduktes in die trans-Dicarbonsäure.

Auf ähnliche Weise konnten das 1-Cyclopentadienyliden-3-(furyl-2)-propen aus Cyclopentadien und Furylacrolein, sowie das



<sup>1)</sup> Bei dem von J. H. Day in „The Fulvenes“ (Chem. Rev. 53, 167–189 [1953]) beschriebenen 6-Furyl-fulven vom Kp 70–72 °C – in C. A. 47, 8658 [1953] geben J. H. Day u. J. C. Lukman den Kp<sub>25mm</sub> zu 70–72 °C an – dürfte es sich um unverändertes Furfurol handeln, das durch Spuren von wesentlich höher siedendem Furyl-fulven orange gefärbt war. Day gibt als 6-Furyl-fulven eine orange gefärbte Flüssigkeit an. P. Walden (Z. physik. Chem. 70, 574 [1910]) findet ebenfalls für Furfurol Kp<sub>25mm</sub>: 72 °C. Das UVmax in Alkohol (Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2562 [1925]) beträgt: 277 mμ. Day gibt an: 280 mμ und 345 mμ.