

Jedes Forschungsgebiet erlebt seine Blütezeit und verliert dann an Interesse. Man muß feststellen, daß die Zeit des Absterbens für das Peroxyd-Gebiet auch nach nunmehr 30jähriger intensiver Forschung in der ganzen Welt noch lange nicht gekommen ist. Im Gegenteil, es werden immer noch neue und vielfach überraschende Reaktionen, besonders aber in letzter Zeit auch technische Prozesse gefunden,

bei denen Peroxyde als Aktivatoren oder als Zwischenglieder und neuerdings auch als synthetische Hilfsmittel eine Rolle spielen. Es wird einmal die Zeit kommen, da auch ihre Bedeutung für zwei der wichtigsten biologischen Reaktionen, die Photosynthese der grünen Pflanzen und die biologischen Oxydationsvorgänge, klarer erkennbar wird als heute.

Eingegangen am 18. November 1957 [A 849]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Quantitative Bestimmung organischer Perverbindungen in Gemischen

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dr. E. JÜRGENS<sup>1)</sup>

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Mit Hilfe von Diphenylsulfid und Triäthylarsin in Verbindung mit Jodometrie und Acidimetrie lassen sich Dialkylperoxyde, Alkylhydroperoxyde, Persäuren und Diacylperoxyde im Gemisch quantitativ bestimmen.

In den letzten 20 Jahren hat sich die Chemie der organischen Perverbindungen besonders lebhaft entfaltet. Ein eindrucksvolles Bild dieser Entwicklung vermittelt die Monographie von A. V. Tobolsky und R. B. Mesrobian: „Organic Peroxydes“<sup>2)</sup>. In diesem Buch sind die analytischen Methoden auf knapp fünf Seiten untergebracht. Die wenigen dort angegebenen Methoden gestatten keine differenzierte Bestimmung einzelner Peroxyd-Typen nebeneinander. Dieser Forderung genügt auch die Methylenblau-Methode von K. Ueberreiter und G. Sorge<sup>3)</sup> nicht, welche den Vorzug einer großen Empfindlichkeit hat. Diese Lücke soll durch die vorliegende Untersuchung geschlossen werden.

### Die bisherigen Nachweis- und Bestimmungsmethoden

Die Oxydation von Jod-Ionen zu elementarem Jod verläuft in Abhängigkeit vom Peroxyd-Typ und der Struktur des Peroxyds mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit<sup>4, 5, 6)</sup>. Eine selektive jodometrische Bestimmung verschiedener Peroxyd-Typen nebeneinander ist daher nicht möglich. Auch ihre Unterscheidung und getrennte Bestimmung mit Titansulfat in schwefelsaurer Lösung<sup>7)</sup> bzw. mit Eisenpentacarbonyl in Petroläther<sup>8)</sup> ist wegen mangelnder Spezifität unmöglich. Das Gleiche gilt für die Reaktion mit Phenolphthalin<sup>9)</sup> bzw. mit Bleitetraacetat<sup>10)</sup>. Inwieweit IR-Spektren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden können, muß abgewartet werden<sup>11)</sup>. Zur Methylenblau-Methode von K. Ueberreiter und G. Sorge vgl.<sup>3)</sup>.

Hydroperoxyde, Persäuren und Diacylperoxyde lassen sich nach R. Criegee und Mitarbeitern<sup>6)</sup> in einer Eisessig-KJ-Lösung unter CO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur quantitativ

bestimmen. Dialkylperoxyde reagieren unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. V. E. Vaughan und Mitarbeiter<sup>12)</sup> empfehlen daher die Umsetzung mit 56% Jodwasserstoffsäure bei 60°C. Wir haben gefunden, daß die von uns untersuchten Dialkylperoxyde in Eisessig, der auf 30 cm<sup>3</sup> 1 cm<sup>3</sup> gesättigte Kaliumjodid-Lösung und 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure enthält, nach Kochen unter Rückfluß (30–40 min) und Schutzgas quantitativ Jod frei machen.

Ist neben den üblichen Peroxyden auch Wasserstoffperoxyd vorhanden, so kann dieses zunächst mit Cer(IV)-sulfat titriert werden. Hierauf folgt die jodometrische Bestimmung der übrigen Perverbindungen. Da aber bestimmte Olefine die jodometrische Titration stören können, hat S. Siggia<sup>13)</sup> z. B. Dibenzoylperoxyd mit Arsentrioxyd bestimmt.

### Grundlagen des neuen Bestimmungsverfahrens

Schon früher haben wir gefunden, daß mit Hilfe geeigneter Thioäther Persäuren neben Diacylperoxyden quantitativ bestimmt werden können<sup>14, 15, 16)</sup>. Im Gegensatz zu Thioäthern vom Typ des Thioanisols, das mit Diacylperoxyden unter Substitution in der Seitenkette<sup>17)</sup> und unter Sulfoxyd-Bildung reagiert, setzen sich p-Nitro-thioanisol und Diphenylsulfid nur noch sehr langsam mit Diacylperoxyden und Alkylhydroperoxyden (z. B. Tetralinhydroperoxyd und tert. Butylhydroperoxyd) aber rasch mit Persäuren um. Eine Ausnahme macht lediglich das sehr reaktionsfähige, cyclische Phthaloylperoxyd<sup>18)</sup>, das zum Anhydrid desoxydiert wird. Dialkylperoxyde verhalten sich gegen die genannten Thioäther völlig indifferent. Auch tert. Phosphine reagieren spezifisch mit Perverbindungen und können z. B. zur Unterscheidung von Alkylhydroperoxyden, Dialkylperoxyden und Diacylperoxyden herangezogen werden<sup>19)</sup>.

Da aber tert. Phosphine und Diacylperoxyde in Gegenwart von Alkoholen nicht nur Säureanhydride<sup>16)</sup>, sondern auch Ester<sup>16)</sup> liefern können, wurden mit Vorteil tert.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation, Universität Mainz 1957.

<sup>2)</sup> Interscience Publishers Inc., New York 1954.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 68, 352, 486 [1956].

<sup>4)</sup> R. Criegee: Methoden der organ. Chemie, Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. 2, Thieme, Stuttgart 1953, S. 568.

<sup>5)</sup> N. Milas u. D. Surgenor, J. Amer. chem. Soc. 68, 205 [1946].

<sup>6)</sup> R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

<sup>7)</sup> W. Eggersgluss: Organ. Peroxyde. Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, Nr. 61, S. 42.

<sup>8)</sup> A. Mittasch, diese Ztschr. 41, 829 [1928].

<sup>9)</sup> O. Schales, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 447 [1938].

<sup>10)</sup> R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, ebenda 72, 1801 [1939].

<sup>11)</sup> O. D. Shreve, M. R. Heather, H. B. Knight u. D. Swern, Analytic. Chem. 23, 282 [1951].

<sup>12)</sup> Ind. Engng. Chem. 41, 1673 [1949].

<sup>13)</sup> S. Siggia, Analytic. Chem. 19, 872 [1947].

<sup>14)</sup> H. Junkermann, Dissert., Universität Frankfurt/M. 1954.

<sup>15)</sup> L. Horner u. W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 597, 73 [1955].

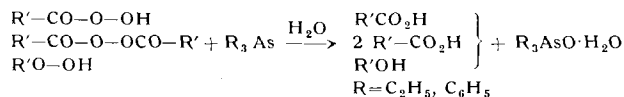
<sup>16)</sup> L. Horner u. E. Jürgens, ebenda 602, 135 [1957].

<sup>17)</sup> Hierauf gründet sich ein qualitativer Nachweis von Diacylperoxyden<sup>18)</sup>.

<sup>18)</sup> H. Brüggemann, Dissert., Universität Mainz 1958.

<sup>19)</sup> L. Horner u. W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 [1955].

Arsine als Sauerstoff-Acceptoren verwendet. Diese reagieren mit Persäuren, Diacyl-peroxyden<sup>20)</sup> und Alkyl-hydroperoxyden (z. B. Tetralin-hydroperoxyd, tert. Butyl-hydroperoxyd, Cumol-hydroperoxyd und Diphenylmethyl-hydroperoxyd) einheitlich und quantitativ im Sinne folgender Gleichungen:



Mit Dialkyl-peroxyden (z. B. Diäthyl-peroxyd, ditiertärem Butylperoxyd und polymeren Dialkyl-peroxyden) tritt keine Reaktion ein.

Wichtig ist hierbei, daß die tert. Arsinoxydhydrate völlig indifferent sind und die acidimetrische Bestimmung (mit Phenolphthalein als Indikator) der aus den Diacyl-peroxyden gebildeten Säuren nicht stören. Der höheren Reaktivität wegen wurde das Triäthylarsin dem Triphenylarsin vorgezogen. Es reagiert als n/10 (= m/20) benzolische Arsin-Lösung bei Zimmertemperatur in 45 min quantitativ mit den genannten Hydroperoxyden, mit Persäuren und Diacylperoxyden noch ungleich schneller.

Mit Hilfe von Diphenylsulfid und Triäthylarsin in Verbindung mit Jodometrie und Acidimetrie können also vier Peroxyd-Typen im Gemisch (Dialkyl-peroxyde, Alkyl-hydroperoxyde, Persäuren und Diacyl-peroxyde) neben organischen Säuren quantitativ bestimmt werden.

## Bestimmung und Berechnung

### I. Quantitative Bestimmung von Persäure neben Diacyl-peroxyd.

1. Ein aliquoter Anteil des Peroxyd-Gemisches wird in 2–5 cm<sup>3</sup> Benzol oder Chloroform gelöst, zu einer Lösung von 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1 cm<sup>3</sup> gesätt. KJ-Lösung gegeben und 10–15 min bei Zimmertemperatur unter CO<sub>2</sub> stehen gelassen. Anschließend wird mit 30–50 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und ausgeschiedenes Jod mit n/10 Thiosulfat titriert. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat.

2. Eine 2. Probe der Peroxyd-Lösung wird mit einer dem Gesamtperoxydgehalt ungefähr äquivalenten Menge an Diphenylsulfid versetzt, 10 min stehen gelassen und anschließend wie oben die Menge von vorhandenem Diacylperoxyd jodometrisch bestimmt. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat.

3. Ist neben der Persäure eine organische Säure anwesend, so wird in einer 3. Probe der Gesamtgehalt der Säure mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Verbrauch: c cm<sup>3</sup> n/10 Lauge.

$$\begin{array}{l} \text{Berechnung: } a \cdot 0,1 = m_{\text{valox}} \text{ an Persäure} + \text{Diacylperoxyd} \\ b \cdot 0,1 = m_{\text{valox}} \text{ an Diacyl-peroxyd} \\ c \cdot 0,1 = m_{\text{val}} \text{ Säure} + \text{Persäure} \\ (a-b) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}} \text{ an Persäure} \\ (c - \frac{a-b}{2}) \cdot 0,1 = m_{\text{val}} \text{ Säure} \end{array}$$

Fehlergrenzen: Für den gesamten aktiven Sauerstoff:  $\pm 0,3\%$ ; für das Diacylperoxyd: ca.  $\pm 0,8\%$ ; für die freie Säure: maximal  $\pm 2\%$ .

### II. Quantitative Bestimmung von Persäure neben Alkyl-hydroperoxyd.

1. Der gesamte aktive Sauerstoff wird nach I. 1. bestimmt. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat. – 2. Wie bei I. 2. wird die Persäure mit Diphenylsulfid zerstört und Alkyl-hydroperoxyd jodometrisch ermittelt. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat. – 3. Carbonsäuren werden analog I. 3. bestimmt. Verbrauch: c cm<sup>3</sup> n/10 Lauge. – Berechnung: wie bei I. Für Diacylperoxyd ist lediglich Alkyl-hydroperoxyd einzusetzen.

### III. Quantitative Bestimmung von Diacyl-peroxyd neben Hydroperoxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach I. 1. bestimmt. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat. – 2. Zu einem aliquoten Teil der

<sup>20)</sup> Triphenylarsin tritt mit Dibenzoylperoxyd in absol. Äther zum Triphenylarsin-dibenzoat zusammen, das mit ätherischer Salzsäure Triphenyl-arsindichlorid und Benzoessäure bildet und mit verd. Alkali quantitativ zu benzoesaurem Salz und Triphenylarsinoxydhydrat gespalten wird.

Peroxyd-Lösung werden 300–400 mg Triäthylarsin zugesetzt und unter Stickstoff 10 min stehen gelassen. Nach Verdünnen mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser wird die gebildete Säure mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Lauge<sup>21)</sup>.

Berechnung:  $a \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Diacyl-peroxyd + Alkyl-hydroperoxyd;  $b \cdot 0,1 = m_{\text{valac}} = m_{\text{valox}}$  an Diacyl-peroxyd;  $(a-b) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Alkyl-hydroperoxyd.

### IV. Quantitative Bestimmung von Persäuren neben Dialkyl-peroxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird in einem aliquoten Teil (2–5 cm<sup>3</sup>) durch 30 min langes Kochen mit einer Lösung von 1 cm<sup>3</sup> gesätt. KJ-Lösung und 5 cm<sup>3</sup> konz. HCl in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig unter CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> bestimmt. Nach dem Abkühlen wird mit 30–50 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod titriert. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat. – 2. Zu einem zweiten aliquoten Teil der Peroxyd-Lösung wird unter CO<sub>2</sub> überschüssige n/10 (= m/20) benzolische Triäthylarsin-Lösung zugegeben und nach 10 min das nicht verbrauchte Triäthylarsin mit einer n/10 Jodlösung zurücktitriert. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Triäthylarsin.

Berechnung:  $a \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Persäure + Dialkyl-peroxyd;  $b \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Persäure;  $(a-b) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Dialkyl-peroxyd. Eventuell vorhandene Säure wird nach I. 3. bestimmt.

### V. Quantitative Bestimmung von Diacyl-peroxyd neben Dialkyl-peroxyd.

Der analytische Gang entspricht IV mit der Abweichung, daß die Einwirkungsdauer von 15 auf 45 min verlängert wird. Bei der Auswertung tritt an die Stelle der Persäure das Diacylperoxyd.

### VI. Quantitative Bestimmung von Alkyl-hydroperoxyd neben Dialkyl-peroxyd.

Bestimmung entsprechend V. Bei der Berechnung ist für Diacyl-peroxyd Alkyl-hydroperoxyd einzusetzen.

### VII. Quantitative Bestimmung von Persäure, Diacyl-peroxyd und Alkyl-hydroperoxyd.

1. In einem aliquoten Teil wird die Summe der Peroxyde nach I. 1. bestimmt. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat:  $\Sigma$  Persäure, Diacylperoxyd, Alkyl-hydroperoxyd. – 2. In einem zweiten aliquoten Teil wird mit ca. 300 mg Diphenylsulfid in 10 min die Persäure zerstört. Die Summe an Diacylperoxyd und Alkyl-hydroperoxyd wird jodometrisch nach I. 1. ermittelt. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat:  $\Sigma$  Diacylperoxyd, Alkyl-hydroperoxyd. – 3. In einem dritten aliquoten Teil wird mit n/10 Lauge die Summe an Säure und Persäure titriert. Verbrauch: c cm<sup>3</sup> n/10 Lauge:  $\Sigma$ -Säure, Persäure. – 4. Zu einem vierten aliquoten Teil gibt man 300–400 mg Triäthylarsin und läßt 15 min unter Stickstoff stehen. Anschließend bestimmt man mit n/10 Lauge die dann vorliegende Säure, die ein Ausdruck für die Summe an ursprünglicher Säure, Persäure und Diacylperoxyd ist. Verbrauch<sup>21)</sup>: d cm<sup>3</sup> n/10 Lauge:  $\Sigma$ -Säure, Persäure, Diacylperoxyd.

Berechnung:  $(a-b) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  an Persäure;  $(d-c) \cdot 0,1 = m_{\text{valac}} = m_{\text{valox}}$  Diacyl-peroxyd;  $(c - \frac{a-b}{2}) \cdot 0,1 = m_{\text{valac}}$  Säure;  $b - (d-c) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  Alkyl-hydroperoxyd.

### VIII. Quantitative Bestimmung von Persäure, Diacylperoxyd und Dialkylperoxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach IV. 1. erhalten. Verbrauch: a cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfat:  $\Sigma$  Persäure, Diacylperoxyd, Dialkylperoxyd. – 2. Ein zweiter aliquoter Teil wird mit überschüssigem benzolischem n/10 Triäthylarsin versetzt, 45 min unter CO<sub>2</sub> stehen gelassen und das überschüssige Arsin mit n/10 Jodlösung zurücktitriert. Verbrauch: b cm<sup>3</sup> n/10 Triäthylarsin:  $\Sigma$  Persäure, Diacylperoxyd. – 3. In einem dritten aliquoten Teil der Peroxyd-Lösung wird zunächst mit etwa 200–300 mg Diphenylsulfid im Laufe von 10 min bei Zimmertemperatur die Persäure zerstört. Danach wird nach VIII. 2. der Anteil an Diacyl-peroxyd bestimmt. Verbrauch: c cm<sup>3</sup> n/10 Triäthylarsin (Diacylperoxyd). – 4. In einer vierten Probe wird die Summe an Säure und Persäure acidimetrisch ermittelt. Verbrauch: d cm<sup>3</sup> n/10 Lauge:  $\Sigma$ -Säure, Persäure.

Berechnung:  $(a-b) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  Dialkylperoxyd;  $c \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  Diacylperoxyd;  $(b-c) \cdot 0,1 = m_{\text{valox}}$  Persäure;  $(d - \frac{b-c}{2}) \cdot 0,1 = m_{\text{valac}}$  Säure.

<sup>21)</sup> Triäthylarsin enthält von der Darstellung her häufig noch Spuren Säure. b muß daher um den in einer Blindprobe ermittelten Säuregehalt vermindert werden.

## IX. Quantitative Bestimmung von Persäure, Alkyl-hydroperoxyd und Dialkylperoxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach IV. 1. bestimmt. Verbrauch:  $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$ :  $\Sigma$  Persäure, Alkyl-hydroperoxyd, Dialkylperoxyd. — 2. Die Summe an Persäure und Alkyl-hydroperoxyd wird nach VIII. 2. mit  $\text{n/10 Triäthylarsin}$  erhalten. Verbrauch:  $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ :  $\Sigma$  Persäure, Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einem dritten aliquoten Teil wird nach vorausgehender Zerstörung der Persäure mit Diphenylsulfid das Alkyl-hydroperoxyd nach VIII. 3. bestimmt. Verbrauch:  $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$  (Alkylhydroperoxyd). — 4. In einem 4. aliquoten Teil werden alle sauren Anteile acidimetrisch erfaßt. Verbrauch:  $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$ :  $\Sigma$ -Säure, Persäure.

Berechnung:  $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Dialkylperoxyd;  $c \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Alkyl-hydroperoxyd;  $(b-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Persäure;  $(d - \frac{b-c}{2}) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$  Säure.

## X. Quantitative Bestimmung von Diacyl-peroxyd, Alkyl-hydroperoxyd und Dialkyl-peroxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach IV. 1. erhalten. Verbrauch:  $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$ :  $\Sigma$  Diacyl-peroxyd, Alkylhydroperoxyd, Dialkyl-peroxyd. — 2. Die Summe an Diacyl-peroxyd und Alkyl-hydroperoxyd wird mit  $\text{n/10 Triäthylarsin}$ -Lösung analog VIII. 2. bestimmt. Verbrauch:  $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ :  $\Sigma$  Diacyl-peroxyd und Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einer 3. Probe der Peroxyd-Lösung wird die Säure mit  $\text{n/10 Lauge}$  titriert. Verbrauch:  $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$  (Säure). — 4. In einem vierten aliquoten Teil wird nach VII. 4. das Diacyl-peroxyd durch 300–400 mg Triäthylarsin in 30 min in Säure überführt und acidimetrisch titriert. Verbrauch:  $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$ :  $\Sigma$ -Säure, Diacyl-peroxyd.

Berechnung:  $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Dialkylperoxyd;  $(d-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$  =  $\text{mval}_{\text{ox}}$  Diacylperoxyd;  $c \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$  Säure;  $[b-(d-c)] \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Alkylhydroperoxyd.

## XI. Quantitative Bestimmung von Persäure, Diacyl-, Alkyl-hydro- und Dialkyl-peroxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird wie unter IV. 1. bestimmt. Verbrauch:  $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$ :  $\Sigma$  Persäure, Diacyl-, Alkyl-hydro-, Dialkyl-peroxyd. — 2. In einem zweiten aliquoten Anteil der Peroxyd-Lösung wird mit überschüssiger  $\text{n/10 Triäthylarsin}$ -Lösung unter  $\text{CO}_2$  und Rücktitration mit  $\text{n/10 Jodlösung}$  nach 45 min die Summe an Persäure, Diacylperoxyd und Alkylhydroperoxyd erhalten. Verbrauch:  $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ :  $\Sigma$  Persäure, Diacylperoxyd, Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einer dritten Probe wird nach VIII. 3. die Summe an Diacyl-peroxyd und Alkyl-

hydroperoxyd bestimmt. Verbrauch:  $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ :  $\Sigma$  Diacylperoxyd und Alkyl-hydroperoxyd. — 4. In einer vierten Probe wird mit  $\text{n/10 Lauge}$  der Gesamtsäuregehalt bestimmt. Verbrauch:  $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$ :  $\Sigma$  Persäure, Säure. — 5. In einer fünften Probe wird nach VII. 4.<sup>21)</sup> das Diacylperoxyd zu den Säuren reduziert und diese mit  $\text{n/10 Lauge}$  titriert. Verbrauch:  $e \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$ :  $\Sigma$  Persäure, Säure, Diacylperoxyd.

Berechnung:  $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Dialkylperoxyd;  $(b-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Persäure;  $(e-d) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$  =  $\text{mval}_{\text{ox}}$  Diacylperoxyd;  $[c-(e-d)] \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$  Alkylhydroperoxyd;  $(d - \frac{b-c}{2}) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$  Säure.

Beispiel: 1,22 g Benzoesäure (10 mMol); 1,38 g Perbenzoesäure (10 mMol); 1,21 g Dibenzoyl-peroxyd (5 mMol); 0,82 g Tetralinhydroperoxyd (5 mMol); 0,73 g Di-tert.-butylperoxyd (5 mMol); das Substanzgemisch wurde in 50  $\text{cm}^3$  Chloroform gelöst. Für jede Bestimmung wurden 5  $\text{cm}^3$  abpipettiert. Verbrauch:  $a = 50,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$ ;  $b = 40,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ ;  $c = 20,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ ;  $d = 20,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ ;  $e = 30,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ .

In Tabelle 1 sind die Bestimmungsmöglichkeiten zusammengefaßt.

	Jodo-metr.	Diphenyl-sulfid	Tri-äthyl-arsin	NaOH acidimetr.	acidimetr. nach Zusatz v. Tri-äthyl-arsin	Tri-äthyl-arsin nach Zusatz v. Diphenyl-sulfid
Persäure	+	+	+	+	+	—
Diacylperoxyd	+	— (+)	+	— [ + ]	+	+
Alkylhydroperoxyd	+	— (+)	+	—	—	+
Dialkylperoxyd	+	—	—	—	—	—
Säure	—	—	—	+	+	—

Tabelle 1. Übersicht

+ Quantitativer Umsatz; — Kein Umsatz; (+) Teilweise Reaktion bei längerer Einwirkungsduer; [ + ] Hydrolyseempfindliche Diacylperoxyde (z. B. Diacetyl-peroxyd) können bei der Titration der Säure mit  $\text{n/10 NaOH}$  teilweise, manchmal auch quantitativ mit erfaßt werden. Das Bestimmungsverfahren muß dann diesem Sachverhalt sinngemäß angepaßt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

Eingegangen am 22. Januar 1958 [A 866]

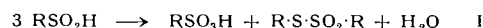
## Zuschriften

### Disproportionierung der Sulfinsäuren und die Struktur der Sulfinsäureanhydride

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. ADOLF WAGNER, Dipl.-Chem. E. H. BECK, Dipl.-Chem. H. HERLINGER und Dipl.-Chem. K.-G. KOTTENHAHN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

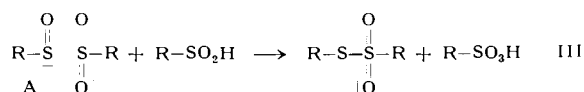
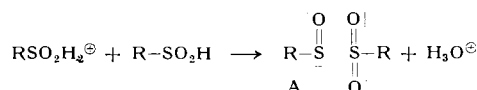
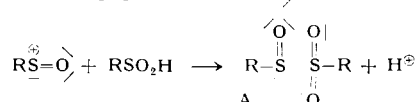
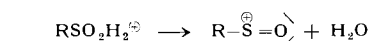
Sulfinsäuren erleiden vornehmlich unter Sauerstoff-Ausschluß in wäßriger Lösung eine Disproportionierung<sup>1)</sup>:



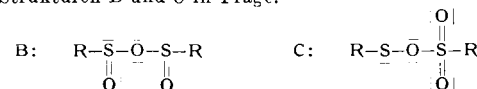
Wir haben die Disproportionierungsgeschwindigkeit u. a. in Benzol, Nitrobenzol, Phthalsäureester, Crotonsäureester, Acetonitril, Dioxan und Methanol untersucht und finden einen Abfall der Geschwindigkeit mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels. Die durch das Lösungsmittel (L) bedingte Dissoziation der Sulfinsäure (Gl. II), d. h. die Bildung des Sulfinat-Ions ist somit nicht Voraussetzung für die Disproportionierung. Für diese Schlußfolgerung spricht auch die bekannte Stabilität des Sulfinat-Ions.



Die Disproportionierungsgeschwindigkeit in den genannten Lösungsmitteln zeigt andererseits auch in den Lösungsmitteln mit geringer Basizität einen so großen Unterschied, daß die undissoziierte Sulfinsäure nicht allein Ausgangspunkt der Disproportionierung sein kann. Wir müssen daher annehmen, daß protonierte Sulfinsäure, deren Bildung lösungsmittelabhängig ist, Ausgang der Disproportionierung ist. Im Sinne der Autokatalyse übernimmt später Sulfonsäure die Protonierung. Protonierte Sulfinsäure reagiert dann weiter nach:



Für die Zwischenverbindung kommen neben A auch die isomeren Strukturen B und C in Frage.



Wir nehmen jedoch Struktur A an und sehen eine Stütze in folgendem: Die Reaktionen sind für eine säurekatalysierte Anhydridbildung charakteristisch. Das von F. Knoevenagel und L. Polack<sup>2)</sup> durch saure Katalyse dargestellte „p-Toluolsulfinsäureanhydrid“ ist mit der von uns aus p-Toluolsulfinsäurechlorid und p-toluolsulfinsäurem Natrium dargestellten Verbindung identisch und besitzt die Struktur A. Den Strukturbeweis führten wir u. a. mit Hilfe des IR-Spektrums, insbes. im Vergleich mit den Spektren von Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen mit einer —S—S— bzw. —S—O—S—Struktur. p-Toluol-sulfinsäureanhydrid ist demnach p-Toluol-