

0.1136 g Sbst.: 0.2010 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O. — 0.1138 g Sbst.: 28.95 ccm N (24°, 751.5 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O N<sub>2</sub>. Ber. C 48.00, H 8.00, N 28.00.  
Gef. » 48.16, » 8.15, » 28.19.

Die Eigenschaften dieses Productes stimmen völlig mit der von E. Fischer und Koch<sup>1)</sup> gegebenen Beschreibung überein. So schmilzt es bei 260°, löst sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und wird von Alkalien aus der wässrigen Lösung in feinen Nadelchen gefällt, dagegen liefert die wässrige Lösung mit Salpetersäure keinen Niederschlag. Der cyclische Harnstoff bildet mit Säuren Salze, so ein schwer lösliches Pikrat und ein mit alkoholischer Schwefelsäure in würfelförmigen Kryställchen herstellbares Sulfat.

Trimethylenharnstoffpikrat: Das Salz fällt in hübschen gelben Nadelchen aus, wenn man die wässrige Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäure versetzt. Es löst sich in etwa 35 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr charakteristischen, langen, zickzackförmig gebrochenen Nadeln fast vollständig wieder aus.

0.1221 g Sbst.: 0.1649 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 36.29, H 3.34.  
Gef. » 36.81, » 3.24.

### 561. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Diäthylperoxyd.

(Mittheil. aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München.)  
(Eingegangen am 28. November.)

Ogleich jetzt eine ganze Reihe von Peroxyden der Säuren, Aldehyde und Ketone bekannt geworden sind, fehlen auffallender Weise noch die der Alkohole, da das Aethylperoxyd von Berthelot<sup>2)</sup>, welches beim Behandeln mit Wasser in Alkohol und Hydroperoxyd (Wasserstoffsperoxyd) zerfällt, nach dem Stande unserer Kenntnisse von dem Verhalten der Derivate des Hydroperoxyds nicht als ein äthylirter Abkömmling desselben betrachtet werden kann. Was die Möglichkeit, alkylirte Hydroperoxyde darzustellen, betrifft, so konnte man an der Existenz dieser Verbindungen wegen der grossen Beständigkeit des Alkohols gegen Hydroperoxyd und sogar gegen die Caro'sche Säure nicht zweifeln, und es handelte sich daher nur darum, eine geeignete Methode aufzufinden. Wir waren daher sehr erfreut, als wir eine solche durch die Publication von Ullmann und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 232, 224.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 36, 72.

Wenner<sup>1)</sup> kennen lernten, welche das Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel angewandt haben. Diese Chemiker haben zwar angekündigt, dass sie es unternommen haben, die Alkylierung der verschiedensten Körperklassen mittels dieser Substanz zu studiren, indessen trugen wir doch kein Bedenken, uns dieser Methode zu bedienen, da, wie die Verfasser selber angeben, Claesson und Lundvall dieselbe schon vor 20 Jahren angewandt, und E. Merck<sup>2)</sup> vor 2 Jahren ein Patent auf die Methylirung und Aethylirung von Morphin mittels Dimethyl- und Diäthyl-Sulfat genommen hat. Dazu kommt noch, dass Nef<sup>3)</sup> diese Alkylierungsmethode schon benutzt hat, und dass sie, wie wir nachträglich erfahren haben, in der Technik seit mehreren Jahren allgemein bekannt ist.

Die ersten Versuche mit Dimethylsulfat zeigten, dass wir uns in unserer Erwartung nicht getäuscht hatten, belehrten uns aber zugleich auch darüber, dass die Anwendung von Diäthylsulfat wegen der grossen Flüchtigkeit der Methyl-Verbindungen vortheilhafter sein würde.

Bei der Einwirkung von Diäthylsulfat auf eine mit Kali versetzte Lösung von Hydroperoxyd bildet sich Diäthylperoxyd und eine Substanz, die wir noch nicht im reinen Zustand darstellen konnten, von der wir aber überzeugt sind, dass sie einfach äthylirtes Hydroperoxyd ist. Die leichte Bildung dieser Peroxyde hat bei der grossen Aehnlichkeit des Hydroperoxydes mit dem Schwefelwasserstoff nichts auffallendes. Dagegen ist das Verhalten des Diäthylperoxyds in mehreren Punkten bemerkenswerth und entspricht wohl kaum der Vorstellung, welche sich die meisten Chemiker davon gemacht haben mögen.

#### Diäthylperoxyd.

Darstellung. 210 g Diäthylsulfat wurden mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsprocent auf der Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50-proc. Kalilauge zugesetzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur 20° nicht übersteigt. Da sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man sich zweckmässig einer seitlich tubulirten Flasche, die in dem nach oben gerichteten Tubus ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendet, wenn sich kein Hydroperoxyd mehr nachweisen lässt, was nach 11 Stdn. der Fall war. Das Product wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 55—75° übergehende Fraction enthält das Diäthylperoxyd; zwischen 75° und dem Siedepunkt des Wassers geht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2476.

<sup>2)</sup> Centralblatt 1899, II, 408.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 309, 186.

Alkohol, etwas unzersetztes Diäthylsulfat und die für Aethylhydroperoxyd angesprochene Substanz zugleich mit Wasserdämpfen über.

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraction wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Aethylhydroperoxyd befreit und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die 32,5 g betragende Flüssigkeit wurde darauf einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen. Etwa  $\frac{2}{3}$  gingen bei 63—64° (uncorr.) unter 710 mm Druck über. Corrigirt beträgt der Siedepunkt daher etwa 65° unter Normaldruck. Der Vorlauf ging bei 58—63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Aether, der Nachlauf bei 64—67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahezu gleich war, sich ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, dass sie im Wesentlichen auch aus Diäthylperoxyd bestehen, sodass die Ausbeute ungefähr 50 pCt. der Theorie beträgt.

Physikalische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 65°, gefriert nicht im Gemisch von fester Kohlensäure und Aether. Der Geruch ist ganz schwach und erinnert an Bromäthyl. Das mit dem Pyknometer bestimmte, specifische Gewicht beträgt 0.8273 für 15°, bezogen auf Wasser von 4°, die Substanz ist also specifisch schwerer als Alkohol und Aether. Die Dampfdichte wurde in dem Apparat von Victor Meyer beim Siedepunkt des Wassers bestimmt.

0.0678 g Sbst. hatten ein Volumen von 19.35 ccm bei 14° und 714 mm Druck. Daraus berechnet sich die Dampfdichte 3.08, die Theorie erfordert 3.12 entsprechend dem Molekulargewicht:

Ber. 90.00. Gef. 89.07.

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Aether mischbar.

Analyse. Die Verbrennung machte Schwierigkeiten, weil das Gemenge des Dampfes mit Luft äusserst explosiv ist, sie wurde daher im Stickstoffstrom bei sehr langsamer Erwärmung des die Substanz enthaltenden Kügelchens vorgenommen.

0.1761 g Sbst.: 0.3424 g CO<sub>2</sub>, 0.1795 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 53.33, H 11.11.

Gef. » 53.03, » 11.33.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffes erfolgte, wie weiter unten ausführlich besprochen wird, durch Messung des Wasserstoffvolumens, das bei der Ueberführung der Substanz in Alkohol verbraucht wird.

0.6775 g Sbst. erforderten 163.6 ccm Wasserstoff unter Normalbedingungen. Dies entspricht an activem Sauerstoff:

Ber. 17.78. Gef. 17.3.

Chemische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd verhält sich in chemischer Beziehung ganz inactiv und gleicht bei oberflächlicher Betrachtung einem Aether. Niemand würde auf den Gedanken kommen, ein Peroxyd unter den Händen zu haben, wenn er nicht durch die lebhaftere Verbrennung desselben aufmerksam gemacht würde. Permanganat, Chromsäure, Titanschwefelsäure sind ohne Wirkung. Angesäuerte Jodkaliumlösung wird nicht verändert, erst bei längerem Stehen tritt eine allmählich zunehmende Jodabscheidung ein. Selbst bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure ist die Jodbildung langsam und unvollständig. Natrium wirkt auf die reine Substanz nicht ein, auch Natriumamalgam reducirt sie nicht bei Gegenwart von Wasser. Alkalische Pyrogallussäurelösung wird von der Substanz nicht gebräunt, erst bei längerer Berührung tritt intensive Färbung unter Alkoholbildung ein.

#### Reduction des Diäthylperoxyds zu Alkohol.

Durch Eisessig und Zinkstaub wird die Substanz wie alle Peroxyde sehr schnell reducirt, und zwar unter Bildung von Alkohol. Bringt man Zinkstaub zu einem Gemisch derselben mit Eisessig, so tritt starke Erwärmung ein, die Reaction geht aber nur unvollständig vor sich, weil der Zinkstaub durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammenballt. Zum Zweck der Untersuchung des Reductionsproductes wurde daher Schwefelsäure zugesetzt, welche das Zusammenbacken verhindert. 5 g Aethylperoxyd wurden in 30 g Eisessig gelöst und allmählich 30 g 25-procentige Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub unter Umschütteln mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur 25° nicht überstieg. Schliesslich wurde über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt, vom Zinkstaub abgossen, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, zur Verseifung von entstandenem Essigester einige Zeit gekocht und ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt. Dieses Destillat schied beim Versetzen mit Kaliumcarbonat eine Schicht von Alkohol ab, die abdestillirt wurde. Das Destillat wurde noch einmal mit Kaliumcarbonat getrocknet und lieferte 4.5 g Aethylalkohol vom Sdp. 77—77.5°. Gewöhnlicher, absoluter Alkohol siedete in demselben Apparat bei 77°. Berücksichtigt man den unvermeidlichen Verlust, so ist die Bildung von Alkohol daher eine quantitative zu nennen.

#### Bestimmung des activen Sauerstoffs.

Zu dieser Bestimmung wurde das Volumen Wasserstoff gemessen, welches eine abgewogene Quantität Zink bei Gegenwart einer ebenfalls abgewogenen Menge Diäthylperoxyd entwickelt. In einem Kөлbchen von bekanntem Inhalt, welches mit Gasleitungsrohr und Tropftrichter versehen war, wurde eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen,

das Kölbchen mit einem mit Wasser gefüllten Messrohr in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfließen gelassen und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst war. Schliesslich wurde das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem entwickelten Wasserstoff. Bei einem zweiten Versuch wurde eine abgewogene Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt, um die Verdunstung der Substanz möglichst zu verhindern. Nach Beendigung der Reaction, die man am Beginn von Gasentwicklung erkennt, wird wie oben weiter verfahren. Das Resultat ist oben schon angegeben, es war ein durchaus befriedigendes.

Verbrennungserscheinungen. Höchst auffallend ist die niedere Entzündungstemperatur des Diäthylperoxyds. Bringt man die Kugel eines auf 250° erwärmten Thermometers in die Nähe der Flüssigkeit, so entzündet sich dieselbe und brennt mit einer hohen leuchtenden Flamme sehr schnell aber ohne Geräusch ab, während Schwefelkohlenstoff sich unter denselben Bedingungen erst bei 300° entzünden liess. Nähert man in einer Kohlensäureatmosphäre der Flüssigkeit einen heissen Kupferdraht einen Augenblick, so verschwindet dieselbe nach der Entfernung des Drahtes sehr schnell ohne Geräusch, ohne Lichtentwicklung und ohne in's Sieden zu gerathen, was einen fast zauberhaften Eindruck macht. Es ist dies offenbar eine langsame Explosion, die sich nur durch den zeitlichen Verlauf von der äusserst starken Explosion des Diacetylperoxydes unterscheidet. In der Mitte zwischen diesen beiden Körpern steht das Dibenzoylperoxyd, welches in einer Kohlensäureatmosphäre mit einem heissen Körper berührt ohne Flamme mit einem Geräusch, wie bei Verbrennung einer kleinen Menge von schwarzem Schiesspulver, verpufft.

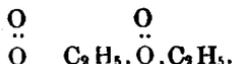
Bei dieser inneren Verbrennung entsteht eine grosse Menge Formaldehyd, wie man leicht durch folgenden Versuch zeigen kann. Nähert man einen glimmenden Spahn der Mündung eines mit 5 Tropfen beschickten Reagensrohres, so entzünden sich die Dämpfe, während die Flüssigkeit am Boden des Gefässes in ungefähr einer Secunde verschwindet. Im Innern des Rohres setzen sich dabei Tropfen ab, die nach ganz kurzer Zeit zu krystallinischem Paraformaldehyd erstarrten. Bei diesem Vorgang bilden sich neben Formaldehyd hauptsächlich Kohlenoxyd und Aethan.

Ein Gemenge von Luft und den Dämpfen explodirt beim Annähern eines glimmenden Spahnes wie ein Gemenge von Luft und Wasserstoff. Mit reinem Sauerstoff explodiren die Dämpfe stärker als Knallgas. Man kann den Versuch ohne Gefahr in folgender Weise ausführen. In einen mit trockenem Sauerstoff gefüllten, 50 ccm



Dies wird also wohl auch bei der Reduction des molekularen Sauerstoffs der Fall sein. Die Reduction des Diäthylperoxyds zu Alkohol entspricht nach dieser Auffassung der Reduction des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak.

Ferner spricht für die ältere Formel noch der Umstand, dass Diäthylperoxyd selbst nach 24-stündigem Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallussäurelösung zum Theil unverändert bleibt. Erst nach 50-stündigem Schütteln war es ganz in Alkohol verwandelt. Vergleicht man die Formeln des molekularen Sauerstoffs und des Diäthylperoxyds mit vierwerthigem Sauerstoff, so lässt sich nicht einsehen, weshalb beide Substanzen nicht gleichmässig auf dieses Reagens einwirken:



Uns scheint daher diese Frage zu Gunsten der älteren Theorie entschieden zu sein, wenn nicht von der gegnerischen Seite neue, experimentelle Beweise für die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs in Hydroperoxyd beigebracht werden sollten.

Schliesslich bemerken wir, dass wir mit der weiteren Untersuchung des Diäthylperoxyds und derjenigen Substanz beschäftigt sind, die wir für Aethylhydroperoxyd halten. Letztere Substanz ist dadurch charakterisirt, dass sie mit Wasser mischbar ist, einen Chlorkalk-ähnlichen Geruch besitzt, nicht auf angesäuerte Permanganat- oder Kaliumdichromat-Lösung wirkt, sich aber gegenüber angesäuertes Jodkaliumlösung wie Hydroperoxyd verhält.

#### 562. J. Wetzel:

#### Ueber eine Verbesserung am Geissler'schen Kaliapparat.

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. November.)

Es ist bekannt, dass die Verbrennung gewisser organischer Verbindungen, wie z. B. mancher Nitro-Körper, trotz grosser Vorsicht, bei der Ausführung der Elementaranalyse zu schnell verläuft und in Folge dessen die Kohlensäure nicht vollständig im Absorptionsapparat zurückgehalten wird.

Diese Thatsache veranlasste mich, nach einer apparativen Verbesserung zu suchen, die diesen Uebelstand ausschliesst. Der im