

**448. C. Engler und W. Frankenstein: Ueber Activirung des Sauerstoffes. VII. Mittheilung: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.**

(Eingegangen am 12. August 1901.)

In mehreren früheren Mittheilungen aus dem hiesigen Laboratorium ist an einer Reihe von Beispielen zu zeigen versucht worden, dass bei der Autoxydation unter vorübergehender Bildung von Peroxyden der Sauerstoff zu je zwei Atomen sich anlagert, und dass dann die Hälfte dieses Sauerstoffes an dritte Körper, die Acceptoren, wieder abgegeben wird. Diese Abgabe kann auch eine solche sein, dass der Autoxydator selbst durch Umlagerung eine innere Oxydation erfährt. Durch eine Reihe von Beobachtungen von anderer Seite, wir rechnen dazu vor Allem die schönen Untersuchungen Manchot's, hat diese Auffassung wesentliche Stützen erhalten.

Der directe Nachweis der Bildung solcher Peroxyde ist uns theils, wie z. B. beim Triäthylphosphin u. A., nur auf qualitativem Wege gelungen, theils liegt aber doch auch eine Reihe quantitativer Bestimmungen vor, welche für die Richtigkeit des obigen Satzes sprechen. So hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Weissberg<sup>1)</sup> in den ausschliesslich mit Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Autoxydationsproducten zweier Amylene und eines Hexylens einen Sauerstoffgehalt nachgewiesen, welcher mit dem für Addition von  $O_2$  berechneten eine solche Uebereinstimmung zeigt, dass an einer derartigen Aufnahme kaum noch zu zweifeln ist.

Neuerdings ist es uns nun gelungen, durch näheres Studium der Autoxydationsvorgänge mit einigen der von Thiele<sup>2)</sup> entdeckten Fulvene einen weiteren Beitrag für solche paarweise Sauerstoff-Aufnahme zu liefern, ein Vorgang, der durch seinen glatten Verlauf einiges allgemeinere Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Dass die Fulvene an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und verharzen, hat schon Thiele beobachtet; es ist jedoch schwer, aus den dabei entstehenden Producten einigermaassen einheitliche Verbindungen zu isoliren. Besser gelingt dies mit Lösungen von Fulvenen in inactiven Lösungsmitteln. Als am geeignetsten hat sich bis jetzt hierfür das Benzol erwiesen.

**Autoxydation des Dimethylfulvens,  $(CH_3)_2C:C_5H_4$ .**

Das Dimethylfulven wurde genau nach Thiele's Vorschrift durch Condensation von Cyclopentadien mit Aceton dargestellt und kam in 5 — 7-procentigen Benzollösungen zur Anwendung. Am besten wird dabei — unter öfterem Nachgeben von Sauerstoff oder Luft — ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1094 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 666 [1900].

weder auf der Schüttelmaschine geschüttelt oder mit dem mechanischen Rührer gerührt. Schon nach circa 24-stündiger Einwirkung bemerkt man eine Trübung, die sich mehr und mehr zu einem voluminösen, anfänglich durchscheinenden, später dichteren Niederschlag verstärkt. Nach 4–6 Tagen wird meist kein Sauerstoff mehr aufgenommen. Man kann diesen Niederschlag direct abfiltriren, mit Benzol und dann mit (peroxydfreiem) Aether auswaschen, besser fällt man das Ganze durch Aetherzusatz aus, filtrirt und wäscht mit Aether. Dabei erhält man das Oxydationsproduct als weissen körnigen Niederschlag, der an der Luft staubtrocken wird.

Lässt man Sauerstoffgas oder Luft continuirlich, ohne Bewegung in verschlossener Flasche, durch die Dimethylfulven-Lösung treten, so scheidet sich das Oxydationsproduct viel langsamer ab. Dabei sind Licht und namentlich Wärme von erheblichem Einfluss. Dieselbe Dimethylfulven-Benzollösung zeigte bei 14° beginnende Ausscheidung: im directen Sonnenlicht nach 5 Tagen, daneben im nicht belichteten Gefäss nach 11 Tagen.

Ferner wurde beginnende Ausscheidung im zerstreuten Tageslicht bezw. im Dunkeln beobachtet:

bei 6° im Dunkeln . . . . .	nach 21 Tagen,
» 6° im zerstreuten Tageslicht »	14 »
» 19° » » »	4 »
» 35° » » »	30 Stunden,
» 42° <sup>1)</sup> » » »	20 »

Schon bei letzterem Versuch wurde beobachtet, dass eine erhebliche Zunahme des Niederschlags bei längerer Einwirkung trotz rascherer Aufnahme des Sauerstoffs nicht erfolgte, was durch innere Umsetzung des primären unlöslichen Autoxydationsproductes in eine lösliche Verbindung erklärt werden muss. In der That wird Dimethylfulven in siedendem Benzol rapid oxydirt, das primäre unlösliche und explosive Product fehlt aber so viel wie ganz, und nur secundäre, lösliche und nicht explosive Producte entstehen. Ein Parallelversuch, bei welchem ein und dieselbe Dimethylfulven-Xylollösung einmal bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal bei ca. 90° durchgerührt wurde, ergab im ersteren Fall beginnende Ausscheidung nach 24 Stunden unter nur schwacher Gelbfärbung der Lösung, während in der Wärme rasch Bräunung und Bildung harziger Körper eintrat, welche in keiner Weise mehr die charakteristischen Eigenschaften des primären Productes zeigten, ein Beweis, dass weitergehende Zersetzung stattgefunden hat. Weitere Versuche in Xylollösung ergaben, dass sich über 50–60° nur noch die Umsetzungsproducte der primär entstandenen Peroxyde bilden.

<sup>1)</sup> Hierbei wurde eine Xylollösung angewendet.

Dieses Verhalten stimmt vollständig mit dem von uns constatirten Verhalten des Terpentinsöls überein<sup>1)</sup>, welches bei niederen Temperaturen zwar weniger Gesamtsauerstoff aufnimmt als in der Hitze, dagegen im ersteren Fall hauptsächlich Peroxyde, im letzteren deren harzige Umsetzungsproducte bildet. Der primäre Process der Peroxydbildung verläuft bei niedriger Temperatur rascher als der secundäre der inneren Oxydation durch Umsatz des Peroxyds; bei höherer Temperatur ist das Umgekehrte der Fall, und von gewissen Temperaturgrenzen ab ist überhaupt kein Peroxyd mehr nachzuweisen, d. h. es setzt sich jeweils im Moment seiner Bildung weiter um, ein Fall, der bei unseren gewöhnlichen Verbrennungsprocessen vorliegt.

Ein Versuch, bei welchem das Oxydationsproduct direct mit Aether ausgefällt wurde, ergab aus 15 g Dimethylfulven 22 g des Oxydationsproductes = 92 pCt. der unter Aufnahme von 2 Mol. Sauerstoff berechneten Menge.

Diesem Resultat entsprechen auch die bei der Analyse<sup>2)</sup> des Productes erhaltenen Zahlen:



Ber. C 56.47, H 5.88, O 37.65,

Gef. » 56.24, 56.31, 56.54, » 6.20, 6.18, 6.52, » 37.56, 37.51, 37.94.

Das Product hat den ausgesprochenen Charakter eines Peroxydes und muss seiner Zusammensetzung nach als ein Diperoxyd angesehen werden. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es schon bei 130°. Wenn es im unten geschlossenen, engen Schmelzpunktsröhrchen im Schwefelsäurebade erwärmt wurde, fanden trotz kleinster Mengen bei derselben Temperatur heftige Detonationen statt, wobei wiederholt ein kleines, rundes, scharf abgegrenztes Loch durch den Boden des Bechergläschens geschlagen wurde.

Eine derartige Activirung gewöhnlichen Luftsauerstoffs durch Autoxydation eines indifferenten Kohlenwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur ist immerhin bemerkenswerth, und ein analoger Fall ist uns bis jetzt nicht bekannt geworden<sup>3)</sup>. Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt plötzliche, doch minder heftige Explosion ein. Einmal kam es auch vor, dass der Aether, welcher auf ca. 10 g in einer Reibschale fein zerriebenen Peroxyds gegossen wurde, sich von selbst entzündete. Wiederholte Versuche mit kleineren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1091 [1900].

<sup>2)</sup> Wegen leichter Verpuffung musste im doppellangen Rohr verbrannt und die Substanz mit Kupferoxyd gemischt in zwei Schiffchen vertheilt werden. Trotzdem sind viele Analysen misslungen.

<sup>3)</sup> Nur bei Einwirkung von Sauerstoffgas bei niederer Temperatur auf Triäthylphosphin haben wir ebenfalls die Bildung eines explosiven Oxydationsproductes beobachtet.

Mengen zeigten diese Selbstentflammung nicht mehr, und die Bedingungen ihres Eintretens müssen noch näher festgestellt werden.

Das Peroxyd ist unlöslich in Benzol und seinen Homologen, in Alkohol, Aether, Ligroin etc.; dagegen löst es sich beim Erwärmen, in Nitrobenzol und in Eisessig, jedoch unter Umsetzung. Aus letzterer Lösung fallen mit Wasser, auch mit Aether, weisse Flocken aus, die nicht mehr explosiv sind, überhaupt keine Peroxydreaction zeigen und folgende Zusammensetzung haben:

	Aus Eisessig mit Wasser gefällt:			Aus Eisessig mit Aether gefällt:
C	59.69	58.93	58.95	59.14
H	6.05	6.12	6.15	6.40
O	34.26	34.95	34.90	34.46.

Schon in der Kälte löst sich das Peroxyd allmählich und ebenfalls unter Umsetzung in wässrigen Alkalien.

Das Di-Peroxyd ist nicht haltbar; besonders am Licht und in der Wärme wird es rasch gelb, verliert mehr und mehr seine explosive Eigenschaft, schmilzt allmählich zwischen 120° und 130°, wird löslich in Alkohol, kaltem Eisessig etc. und leicht löslich in wässrigen Alkalien, aus welchen es dann mit Säuren ausgefällt werden kann.

Gegenüber diesen Eigenschaften fällt die Indifferenz des Peroxyds als Oxydationsmittel im gewöhnlichen Sinne auf. Es giebt mit Titansäure keine Gelbfärbung, auch beim Erwärmen nicht, ein Verhalten, das nach v. Baeyer's und unseren Untersuchungen übrigens auch andere Peroxyde zeigen. Gelbfärbung tritt nur ganz allmählich bei längerem Schütteln auf der Schüttelmaschine ein, schon nach einer Stunde unter Zusatz von etwas Aether. Gegenversuche ohne Peroxyd gaben keine Gelbfärbung. Ebenso wie Aether wirken Eisessig (am besten beide zusammen), Alkohol, Essigester, Chloroform. Diese scheinbare Indifferenz ist offenbar nur eine Folge der Unlöslichkeit des Peroxyds, dessen Lösung und Reactionsfähigkeit durch die genannten Zusätze vermittelt wird in dem Sinne der Bildung von Peroxydhydraten. Schon früher haben wir wiederholt darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass die Activität der Peroxyde durch diese Hydratbildung (Gruppe .O.OH) bedingt sei. Durch v. Baeyer's Untersuchungen ist dies neuerdings eingehend nachgewiesen worden<sup>2)</sup>.

Die Vanadinsäure-Reaction tritt unter den gleichen Bedingungen ein wie die mit Titansäure. Dabei hält sich indessen die entstandene rothbraune Färbung nur kurze Zeit und schlägt nach ca. 12 Stunden in braun, blaugrün, zuletzt in blau um, ein Beweis, dass nach an-

<sup>1)</sup> Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3054 [1898], 33, 1104 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1569 [1900].

fänglich oxydirender Wirkung die nun gebildeten Producte reducierend wirken.

Schüttelt man das Peroxyd 4–5 Tage lang mit peroxydfreiem Aether, so erhält man auf Zusatz von ganz verdünnter Chromsäure und etwas verdünnter Schwefelsäure deutliche Blaufärbung, also Reaction auf Hydroperoxyd. Stärker wird die Bläuung bei Zusatz von noch etwas Eisessig. Dieser Nachweis bietet aber dadurch Schwierigkeiten und missglückt oft, dass das aus dem Peroxyd gebildete Product — ähnlich wie bei der Vanadinsäure-Reaction — wieder reducierend auf die Ueberchromsäure, selbst auf die überschüssige Chromsäure, unter Bildung von grünem Chromoxyd einwirkt.

Auch mit Jodkalium giebt das Peroxyd direct keine Reaction, offenbar auch nur in Folge seiner Unlöslichkeit. Man erhält dagegen Jodausscheidung unter Zusatz von Eisessig, auch von Mineralsäuren.

Lässt man Luft oder Sauerstoffgas direct auf Dimethylfulven, also ohne Lösungsmittel, einwirken, so entsteht, wie schon Thiele fand, ein harziges Product, das noch unverändertes, vielleicht auch polymerisirtes Dimethylfulven einschliesst, weshalb auch unsere directen Bestimmungen des aufgenommenen Sauerstoffs keine befriedigenden Resultate ergaben. Es wurde stets zu wenig Sauerstoff gefunden. Auch der aus dem Harz ausgeschiedene Peroxydkörper ergab bei der Analyse zu wenig Sauerstoff.

Autoxydation des Methyl-Aethyl-Fulvens,  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 : \text{C}_5\text{H}_4$ .

Dieses Fulven wurde durch Condensation von Cyclopentadiën mit Methyl-Aethyl-Keton, nach Thiele's Methode unter Zusatz von Natriumalkoholat, neu dargestellt. Es bildet eine orange gefärbte Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei ca. 185° ohne stärkere Zersetzung siedet.

Dasselbe verhält sich in jeder Beziehung analog dem Dimethylfulven. Auch hier erhält man ein Di-Peroxyd leicht beim Durchleiten von Sauerstoffgas durch die Benzollösung, aus der es sich bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht, falls man nicht rührt, nach ca. 7-tägigem Einwirken ausscheidet. Die Bildung des Peroxyds geht also etwas langsamer vor sich als beim Dimethylfulven. Sein sonstiges Verhalten ist in der Hauptsache das gleiche wie das des oben beschriebenen Peroxyds.

Autoxydation des Methyl-Phenyl-Fulvens,  $\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 : \text{C}_5\text{H}_4$ .

Dieses schon von Thiele aus Cyclopentadiën und Acetophenon erhaltene Fulven nimmt den Sauerstoff wesentlich langsamer auf. Trübung der Benzollösung durch gebildetes Peroxyd ist erst nach etwa 6 Wochen zu bemerken, doch lässt sich schon viel früher durch

Aether reichlich Peroxyd ausscheiden, das sich dann aber, einmal ausgeschieden, in Benzol, selbst beim Erwärmen, nicht mehr auflöst. Das mit Aether angefällte und gewaschene, weisse Pulver ergab:



Ber. C 67.24, H 5.17, O 27.59,  
Gef. » 67.51, 67.34, 66.89, » 5.33, 5.66, 5.62, » 27.16, 27.00, 27.49.

Im Uebrigen zeigt auch dieses Di-Peroxyd die wesentlichsten Eigenschaften der vorerwähnten Autoxydationsproducte: ein in den meisten Lösungsmitteln unlösliches, mit Natronlauge löslich werdendes, weisses Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Das von Thiele ebenfalls schon beschriebene feste Dibenzyl-Fulven nimmt auch in Benzollösung den Sauerstoff nur äusserst langsam auf, sodass eine Darstellung eines Di-Peroxydes bisher nicht gelungen ist. Erst nach monatelangem Durchleiten von Sauerstoff scheidet Aether spärliche weisse Flocken aus.

#### Autoxydation des Cyclopentadiëns.

Es erschien auffallend, dass die Fulvene mit solcher Leichtigkeit Sauerstoff aufnehmen, ohne dass bisher eine ähnliche Aufnahmefähigkeit an dem jenen Kohlenwasserstoffen zu Grunde liegenden Kern des Cyclopentadiëns beobachtet worden wäre. Wir haben deshalb frisch destillirtes, reines Cyclopentadiën mit Sauerstoff behandelt und dabei vorläufig gefunden, dass auch dieses autoxydirt wird. In einem Falle haben 2.033 g Cyclopentadiën innerhalb einer Woche 0.5945 g Sauerstoff aufgenommen, während zur Bildung des Di-Peroxydes 1.97 g Sauerstoff hätten absorbirt sein müssen. Es sind also nur ca. 30 pCt. der berechneten Menge angelagert worden. Dabei wurde das Cyclopentadiën in ein Glaskügelchen eingeschlossen, in einem mit eingeschliffener und mit Glaswolle gefüllter Zuleitungsröhre versehenen Glaskölbchen zertrümmert und durch vorher eingegebene grobe Glassplitter möglichst vertheilt der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt. Die zu geringe Menge absorbirten Sauerstoffs erklärt sich theils durch die harzige Consistenz des Productes, wodurch die inneren Theile ausser Berührung kamen mit dem Sauerstoff, theils aber auch durch die von Krämer beobachtete leichte Bildung von Di-Cyclopentadiën. Möglich aber auch, dass der Kohlenwasserstoff trotz zweier Doppelbindungen nur 1 Mol. Sauerstoff aufnimmt. Das Verhalten des Cyclopentadiëns wird noch weiter geprüft werden.

#### Hälftige Abgabe des gebildeten Peroxydsauerstoffs an Acceptoren.

Wie aus unseren früheren Mittheilungen hervorgeht, gelang es nicht, aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zwei Amylenen und einem Hexylen, reine Peroxyde durch Autoxydation zu erhalten. Wohl

zeigten die erhaltenen Producte die empirische Zusammensetzung der Peroxyde, sie enthielten aber höchstens 45 pCt. des berechneten Peroxydsauerstoffs. Der Rest des Autoxydationsproductes besteht ohne Zweifel aus einem durch innere Umlagerung gebildeten gewöhnlichen Oxydationsproduct, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Dagegen ist es uns, ähnlich wie dies früher schon bei Triäthylphosphin und Bittermandelöl und im hiesigen Laboratorium auch für Terpentinöl <sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, gelungen, die Menge des gesamten activirten Sauerstoffs indirect dadurch zu bestimmen, dass durch Schütteln mit Indigo die jeweils hälftig an diesen übertragene Sauerstoffmenge festgestellt wurde.

Hexylen und Indigo. 0.02 g Hexylen in ca. 20 ccm Benzol wurden in einem Schüttelgefäß mit indigoschwefelsaurem Natrium (ca.  $\frac{1}{25}$ -normal) unter wiederholtem Nachgeben von Sauerstoff so lange geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, was allerdings gegen 14 Tage Zeit in Anspruch nahm. Zur Vermeidung von Kork und Kautschuk diente als Aufnahmegefäß ein cylindrischer Scheidetrichter, der auf der Schüttelmaschine befestigt und an seiner Ablassröhre mit dem Sauerstoffbehälter verbunden war, so dass durch zeitweiliges Oeffnen des Hahns Sauerstoff nachgegeben werden konnte. Die Indigolösung wurde in immer kleineren Portionen in dem Maasse zugesetzt, als die früheren Mengen beinahe entfärbt waren. Bei zwei derartigen Versuchen wurden ziemlich genau 17.5 ccm Indigolösung verbraucht. Bei einem dritten Versuch wurde die nach den ersten Versuchen beobachtete Indigomenge sofort im Ganzen zugesetzt und auch hierbei trat Entfärbung ein, während nachgesetzte kleine Mengen Indigolösung nicht mehr entfärbt wurden.

Die Aufnahme von  $O_2$  und die Wiederabgabe von 1 Atom Sauerstoff an Indigo würden die Entfärbung von 17.65 ccm Indigolösung zur Voraussetzung haben, sodass rund 99 pCt. der theoretischen Menge durch Autoxydation aufgenommen worden sein mussten. Die Bildung eines Peroxydes  $C_6H_{12}O_2$  darf hiernach als erwiesen gelten.

Dimethylfulven und Indigo, in gleicher Weise und unter Zusatz von etwas Eisessig mit Sauerstoff behandelt, ergaben die folgenden Resultate:

Angewandtes Dimethylfulven	Dem entfärbten Indigo entsprechende Sauerstoffmenge	Berechnete hälftige Sauerstoffmenge für Aufnahme von $2O_2$	pCt. der theoretischen Menge
0.180 g	0.0496 g	0.0543	91.3
0.180 »	0.0456 »	0.0543	84.0
0.200 »	0.0600 »	0.0600	100.0
0.200 »	0.0544 g	0.0600	91.4.

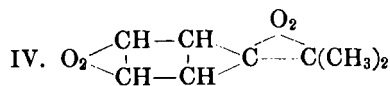
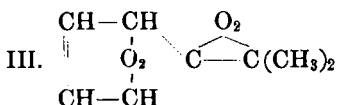
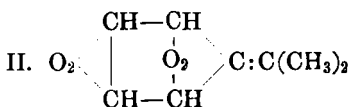
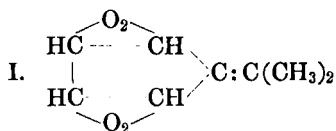
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1091 [1900].

Hierdurch darf die Bildung des Di-Peroxydes auch indirect als nachgewiesen gelten.

Bei diesen Versuchen wurde, als den zuerst angestellten, zuviel des Kohlenwasserstoffs zur Anwendung gebracht, auch nur von Zeit zu Zeit mit der Hand geschüttelt; es dauerte deshalb auch ca. 4 Wochen, bis keine weitere Entfärbung des Indigos eintrat, weshalb bei den Versuchen mit Hexylen erheblich weniger genommen und mit der Maschine geschüttelt wurde.

Versuche, bei denen Jodkalium, Zinnchlorür u. a. als Acceptor verwendet wurden, führten nicht zum Ziel.

Ist für die Peroxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe die Constitution eine gegebene, indem die zwei Sauerstoffatome unter Bildung der Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{smallmatrix}$  die Doppelbindung lösen, so ist dafür die Constitution der Di-Peroxyde der Fulvene noch zweifelhaft, denn da drei Doppelbindungen vorhanden sind, muss noch festgestellt werden, welche der folgenden Formeln dem primär gebildeten Di-Peroxyd zukommt:



Da gerade der Eintritt der Gruppe  $\text{:C(CH}_3)_2$  die Autoxydation wesentlich zu begünstigen scheint, dürfte auch ein Angriff an dieser Stelle, zumal im Hinblick auf das Verhalten der Aethylene, als wahrscheinlich gelten, sodass dann nur noch die beiden Formeln III und IV in Frage kämen. Von diesen beiden hat Formel III die meisten Gründe für sich.

Nach Wahrnehmungen Thiele's, mit denen diejenigen anderer Forscher übereinstimmen, verschiebt sich die Gruppe  $\text{:C:C:C:C}$  durch Addition von Halogenen etc. besonders leicht in die Form  $\begin{smallmatrix} \text{.C:C:C:C.} \\ \text{X} \quad \text{X} \end{smallmatrix}$ . Analog diesem Vorgang muss der Sauerstoff gemäss Schema III in den Cyclopentadiänskern des Dimethylfulvens eintreten. Für III spricht aber auch noch die grosse Wahrscheinlichkeit, dass in den ausgeschiedenen Di-Peroxyden nicht die einfachen, sondern



polymeren Moleküle vorliegen. Amorphe Beschaffenheit, Unlöslichkeit und relative Indifferenz erklären sich am besten durch diese Annahme, die noch gestützt wird durch die neuerdings von Kronstein im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung, dass Polymerisationen häufig mit Oxydationsprocessen in naher Beziehung stehen. Auch unsere, schon weiter oben mitgetheilte Wahrnehmung, dass bei Einwirkung von Sauerstoff auf Methylphenylfulven zuerst ein in Benzol lösliches Product entsteht, das durch Ausfällen mit Aether unlöslich wird, erklärt sich am einfachsten durch Annahme einer Polymerisation. — Eine solche ist aber am ungezwungensten unter Annahme der Formel III denkbar, sehr schwer nach Formel IV; denn wie schon G. Krämer beim Uebergang des Cyclopentadiëns in das Di-Cyclopentadiën gegenseitige Lösung je einer Doppelbindung annimmt, so muss auch eine ähnliche Lösung bei Bildung der polymeren Di-Peroxyde noch möglich sein, welcher Voraussetzung nur Formel III entspricht. Man könnte dabei an ein Tetra-Peroxyd des Dicyclopentadiëns denken, wobei volle Sättigung sämmtlicher ursprünglichen drei Doppelbindungen vorhanden wäre; wir halten indessen auch diese Formel aus verschiedenen Gründen nicht für wahrscheinlich, glauben vielmehr in Analogie mit den von Kronstein demnächst zu veröffentlichenden Beobachtungen auf noch höher polymerisirte Moleküle unter Ringschliessung der gelösten Doppelbindungen schliessen zu sollen.

Welcher Art die aus den Peroxyden der Fulvene gebildeten Umlagerungsproducte sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Möglich, dass auch hierbei durch Einschlebung von Sauerstoff, ähnlich wie dies v. Baeyer in neuester Zeit für das Menthon-Peroxyd nachgewiesen hat, lactonartige Körper entstehen; dafür spricht vorerst die Löslichkeit derselben in wässrigen Alkalien und ihre Fällbarkeit daraus mit Säuren.

Wir wollen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Dr. Krämer, durch dessen freundliches Entgegenkommen wir in Besitz der für diese Untersuchungen erforderlichen grösseren Mengen Di-Cyclopentadiëns gelangten, unseren wärmsten Dank ausgesprochen zu haben.

---