

ist die Zeit noch nicht gekommen. Ebensowenig können wir heute schon, wie meine Darlegungen zeigen, eine Strukturformel des Lignins aufstellen.

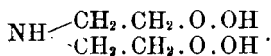
Brünn, Institut für organ. Agrikultur- und Nahrungsmittel Chemie
d. Deutsch. Techn. Hochschule.

58. C. von Girsewald und H. Siegens: Über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Hexamethylen-tetramin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

Vor mehreren Jahren zeigte der eine von uns¹⁾, daß Hexamethylen-tetramin mit konz. Wasserstoffperoxyd-Lösung eine Additionsverbindung der Formel $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ gibt, während bei der Einwirkung dieser Körper aufeinander in Gegenwart von schwachen Säuren Hexamethylen-triperoxyd-diamin, $(\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2)_3\text{N}_2$, entsteht. Leulier²⁾ stellte nun durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Urotropin in Gegenwart starker Säuren ein Peroxyd her, das nach seiner Beschreibung die gleichen Eigenschaften wie Hexamethylen-triperoxyd-diamin besitzt. Er erhielt durch Analysen für den Kohlenstoff und aktiven Sauerstoff des Körpers auch Werte, die innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen mit der Berechnung für Hexamethylen-triperoxyd-diamin übereinstimmten. Auf den letzteren Körper stimmten jedoch nicht die Resultate seiner Stickstoffbestimmung und dadurch auch die als Rest berechneten Werte für Wasserstoff. Er erteilte auf Grund seiner Analysen dem Körper die Formel:



Während die Bildung des Hexamethylen-triperoxyd-diamins aus Urotropin, Wasserstoffperoxyd und Säure durch folgende Formelgleichung leicht erklärt werden kann:

$\text{N}_4(\text{CH}_2)_6 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2(\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3$,
ist dies für die Bildung des Körpers der Formel $\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{OH})_2$ nicht möglich. Mit der Formel Leuliers ist auch die Unlöslichkeit des Körpers in Wasser nicht vereinbar. Die Hydroperoxydgruppen — O.OH erhöhen, wie Clover und Houghton³⁾ am Beispiel der

¹⁾ C. v. Girsewald, B. **45**, 2571 [1912].

²⁾ J. Pharm. Chim. [7] **15**, 222 [1917]; C. **1917**, II 102.

³⁾ C. **1904**, II 766

Succinmonopersäure zeigten, die Wasserlöslichkeit noch mehr als die Hydroxylgruppen. Ein Körper von der Konstitution, wie sie Leulier dem Einwirkungsprodukt des Wasserstoffperoxyds auf Urotropin erteilt, mußte daher wasserlöslich sein. Eine Überprüfung der Arbeit Leuliers schien uns daher notwendig. Sie ergab, daß Leuliers Stickstoffbestimmung falsch war, und bei der Einwirkung von Urotropin auf Perhydrol auch in Gegenwart starker Säuren Hexamethylen-triperoxyd-diamin entsteht.

Wir stellten nach folgender, von Leulier angegebenen Vorschrift den Körper her: »Man nehme 140 g Urotropin, löse sie in Q. S. Wasserstoffperoxyd, gebe 140 g reine Salpetersäure hinzu und gieße soviel Wasserstoffperoxyd hinzu, daß ein Gewicht des Reagenses von 1500 g erhalten wird. Die Reaktion tritt unmittelbar ein. Das in die Flüssigkeit getauchte Thermometer muß 20—23° anzeigen (günstigste Temperatur)« Wir erhielten aus 7 g Urotropin, 7 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 75 g Perhydrol ca. 2 g eines weißen Körpers, dessen Analyse folgende Werte ergab:

0.3006 g Sbst.: 28.55 ccm 0.1-n. NH_3 . — 0.2308 g Sbst.: 22.56 ccm 0.1-n. NH_3 . — 0.1413 g Sbst. machten aus schwefelsaurer Jodkalium-Lösung in 24 Stdn. abzüglich 0.61 ccm für den blinden Parallelversuch — 40.43 0.1-n. Jod frei.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. akt. O 23.07, N 13.46.

Gef » » 22.89, » 13.31, 13.50.

Die Eigenschaften des Körpers entsprechen den von Legler, v. Baeyer und Villiger und v. Girsewald beschriebenen des Hexamethylen-triperoxyd-diamins.

Leulier hat somit kein neues Peroxydhydrat in Händen gehabt. Der Leuliersche Körper ist identisch mit dem bekannten Hexamethylen-triperoxyd-diamin. Der Irrtum ist zurückzuführen auf eine falsche Stickstoff Bestimmung. Leuliers Vorschlag, konzentrierte Salpetersäure anstatt schwacher Säuren bei der Herstellung zu verwenden, bedeutet auch keinen technischen Fortschritt, da die Ausbeuten schlechter sind.

Leuliers Substanz von der Formel $\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{OH})_2$ ist somit aus der Literatur zu streichen.