

Wählte man bei Reaktionsbeginn die Temperatur der Natriumäthylat-Lösung höher als 50° , so entstanden als Endprodukt ölige Gemische, die sich nicht krystallisieren ließen.

Aus viel Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol krystallisiert das γ -Ozo-dihydro-kodein in Nadeln vom Schmp. 175° . Im Misch-Schmelzpunkt mit β -Ozo-hydro-kodein vom Schmp. 170.5° tritt eine deutliche Depression auf 163° ein. Das neue Isomere ist in Alkohol, Chloroform und verd. Säuren sehr leicht, in Äther und Wasser kaum löslich. Aus der sauren Lösung fällt verd. Natronlauge die Substanz als Öl, das erst nach einigen Stehen infolge Versifung gelöst wurde. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagierte gegen Lackmus alkalisch.

0.1145 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2731 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1829 g Sbst.: 0.1237 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_5$. Ber. C 64.8, H 7.0, OCH_3 9.3. Gef. C 65.0, H 7.3, OCH_3 8.9.

Drehung in absolut. Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.35^\circ \times 100) : (5.30 \times 0.808 \times 1.00) = -8.2^\circ.$$

B. Aus β -Ozo-dihydro-kodein (IX).

1 g rohes β -Ozo-dihydro-kodein wurde in absolut. Alkohol unter Zugabe der zur Salzbildung ausreichenden Menge absolut. Salzsäure gelöst und auf 50° erwärmt. Hierzu wurde eine Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absolut. Alkohol, die ebenfalls auf 50° erwärmt war, zugegeben und das Gemisch bei Zimmer-Temperatur 15 Min. sich selbst überlassen. Bereits 15 Sek. nach dem Zusammengießen der Lösungen war ein Farbumschlag nach blaß-lila eingetreten. Diese Färbung blieb bestehen. Die Aufarbeitung wurde analog dem früher beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Die so dargestellte Substanz erwies sich als das gesuchte γ -Ozo-dihydro-kodein. Der Schmp. war auf 175° gestiegen, mit dem Ausgangsmaterial trat eine deutliche Erniedrigung auf 163° ein. Die Substanz war linksdrehend geworden.

Drehung in absolut. Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.16^\circ \times 100) : (2.64 \times 0.800 \times 1.00) = -7.6^\circ.$$

28. Alfred Rieche:

Über Methyl-äthyl-peroxyd und refraktometrische Untersuchungen an Alkylperoxyden (2. Mitteilung über Alkylperoxyde¹).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

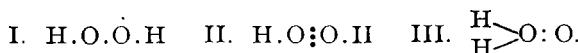
Über die zweckmäßigste Formulierung des Hydroperoxyds sind die Ansichten immer noch geteilt. Trotzdem schon von Brühl²) und anderen ernsthafte Bedenken dagegen geltend gemacht wurden, neigt man heute immer noch dazu, das Hydroperoxyd als eine Vereinigung zweier Hydroxylgruppen aufzufassen (I). Aus den von Brühl vor längerer Zeit gefundenen

¹) Erste Mitteilung: B. 61, 951 [1928].

²) B. 28, 2847 [1895]; vergl. auch Brühl, B. 30, 163 [1897], wo er am Beispiel des Hydrazins und seiner Derivate zeigt, daß die Anhäufung einer Atomart im Molekül

Werten für die Molekularrefraktion und -dispersion, die wesentlich höher liegen, als sich für zwei Hydroxylgruppen berechnen würde, ergibt sich, daß diese Formulierung (I) die Bindungsverhältnisse im Hydroperoxyd nur schlecht zum Ausdruck bringt. Die für Peroxyd-Sauerstoff gefundenen Werte lagen zwischen den für molekularen und Hydroxyl-Sauerstoff ermittelten. Brühl stellte daraufhin die Atomrefraktion des peroxydisch gebundenen Sauerstoffs für NaD zu 1.859 auf. Der Wert mag wohl für den Fall des Hydroperoxyds zutreffen, nicht jedoch für den Sauerstoff in Alkylperoxyden; denn wegen der Kleinheit der Wasserstoffatome dürften im Hydroperoxyd ganz besondere Verhältnisse vorliegen.

Auch verschiedene Reaktionen³⁾, besonders die Einwirkung von Oxydationsmitteln, die blaue Farbe des Hydroperoxyds wie des flüssigen Sauerstoffs und Ozons, schließlich auch die spezifische Wärme⁴⁾ deuten darauf hin, daß im Hydroperoxyd der Sauerstoff in einer Form vorliegen muß, die der des molekularen noch ähnlich ist. Um dies bildlich auszudrücken, wurden die Formulierungen II und III vorgeschlagen⁵⁾:



Zur Klärung der Frage wurde bereits von Baeyer und Villiger⁶⁾ und später von Willstätter und Hauenstein⁷⁾, das Diäthylperoxyd herangezogen. Willstätter erhielt bei der katalytischen Hydrierung quantitativ Äthylalkohol und keinen Äther. Er lehnte deshalb die Formulierung als Ätheroxyd (III) ab.

Die einfachen Alkylperoxyde dürften recht geeignete Untersuchungsobjekte dafür sein, Aufschlüsse über das Wesen der Peroxyd-Bindung zu erlangen. Bekannt sind bisher Diäthylperoxyd, Monoäthylperoxyd (Baeyer) und Dimethylperoxyd⁸⁾. Das Methyl-äthyl-peroxyd konnte nunmehr ebenfalls erhalten werden.

1. Methyl-äthyl-peroxyd. (Bearbeitet mit Fritz Hitz.)

Zunächst wurde versucht, die Verbindung durch Methylierung von Äthyl hydroperoxyd mit Diazo-methan zu erhalten. Dabei entstehen jedoch nur Spuren davon. In guter Ausbeute erhielten wir jedoch Methyl-äthyl-peroxyd durch Methylierung von Äthyl-hydroperoxyd mit Dimethylsulfat. Gearbeitet wurde unter Bedingungen wie sie für das Dimethylperoxyd angegeben sind. Wie dort, entsteht wohl auch hier

bzw. die Bindung zwischen identischen Atomen keine Steigerung der Molekularrefraktion bedingt:

	Atomrefr. NaD für N
ber. aus: Ammoniak	2.50
Hydrazin	2.33
Phenyl-hydrazin	2.27
Dimethyl-hydrazin ...	2.62
Hydroxylamin	2.51

³⁾ M. Traube, B. 28, 1882—1893 [1895]; Franz Fischer und Wolf, B. 44, 2956—2965 [1911]. ⁴⁾ Spring, Ztschr. anorgan. Chem. 9, 205 [1895].

⁵⁾ vergl. auch die Formel von A. Rius, Helv. chim. Acta 3, 347 [1920].

⁶⁾ B. 33, 3387 [1900], 34, 738 [1901].

⁷⁾ B. 42, 1839 [1909].

⁸⁾ A. Rieche, B. 61, 951 [1928].

als Nebenprodukt Dimethyläther, sowie auch etwas Dimethylperoxyd, die durch Fraktionieren leicht entfernt werden können.

Methyl-äthyl-peroxyd, $\text{CH}_3\text{OO.C}_2\text{H}_5$, ist dasjenige Alkylperoxyd, das bis jetzt am leichtesten rein zu erhalten ist. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 40° (740 mm) siedet und bei 17° das spez. Gew. 0.8337 hat, bezogen auf Wasser von 4° . Es ist außerordentlich flüchtig und riecht ähnlich wie Äther, nur etwas durchdringender. Der Körper ist sehr gut löslich in den meisten Lösungsmitteln und ist z. B. mit Alkohol, Äther und Hexan mischbar. In kaltem Wasser ist er mäßig löslich. Die Analysen mußten äußerst vorsichtig im Stickstoffstrom gemacht werden, wobei die Substanz langsam aus dem beim Dimethylperoxyd beschriebenen U-Rohr in das Verbrennungsrohr gedunstet wurde. Die Dampfdichte wurde zu 77 gefunden (ber. 76), es liegt also im Dampfzustand die normale Molekülgroße vor. Wie die anderen Alkylperoxyde äußert die Verbindung nur schwache Oxydationswirkungen und macht z. B. aus angesäuerter Jodkalium-Lösung nur langsam in Spuren Jod frei. Es besteht ein grundlegender Unterschied zwischen dem Hydroperoxyd und Äthyl-hydroperoxyd einerseits und den Dialkylperoxyden andererseits hinsichtlich ihrer Reaktion gegen Jodwasserstoff. Während erstere — das eine zwar langsam — quantitativ reagieren, machen letztere kaum Jod frei. Der Peroxyd-Sauerstoff wurde deshalb mit Titantrichlorid-Lösung bestimmt. Hierbei wurde die theoretische Menge Sauerstoff gefunden.

Explosivität.

Methyl-äthyl-peroxyd steht mit allen seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Dimethylperoxyd und Diäthylperoxyd (vgl. Tabelle I).

Tabelle I.

	Sdp.	Schmp.	Dichte	bei	Brechungsindex	bei
Dimethylperoxyd	13.5°	zwischen — 100 u. — 105°	0.868	0°	1.35029	0°
Methyl-äthyl-peroxyd.	40°	—	0.8337	17°	1.35987	15°
Diäthylperoxyd	64°	— 70°	0.8266	17°	1.37009	20°

Das gilt besonders für seine Empfindlichkeit gegen Wärme und Stoß. Auch Methyl-äthyl-peroxyd ist stoß-empfindlich. In einem Reagensglas auf den Boden geworfen, verpufft es und verbrennt mit gelber Flamme. Dabei entsteht viel Formaldehyd. Auch der Dampf ist stoß-empfindlich. Heftiger explodieren die Dämpfe beim Überhitzen im Reagensglas, ohne jedoch das Glas zu zertrümmern. Der Zerfall erfolgt also weniger heftig als der des Dimethylperoxyds. Auf einem Uhrglase verpufft Methyl-äthyl-peroxyd bei Annäherung eines heißen Drahtes. Eine heftige Explosion ereignete sich, als versucht wurde, den Körper im Stickstoffstrom aus einem Glaskügelchen zu verbrennen, was ja bei der Diäthylverbindung gefahrlos möglich ist. Trotzdem der vor der Mündung des Kugelchens gelegene Teil des Verbrennungsrohres gut gekühlt war, erfolgte die Explosion, als die ersten Anteile des Dampfes in den erhitzten Teil des Rohres gelangten. Die Stoß-Empfindlichkeit ist bei den Alkylperoxyden stark abhängig

von der Temperatur. So zersetzt sich Diäthylperoxyd in der Nähe seines Siedepunktes durch Stoß spontan. Auch der Dampf verhält sich so. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist aber klein, und der Körper zerfällt fast ohne Geräusch. Festes Dimethylperoxyd ist dagegen nicht stoß-empfindlich, und bei -50° zersetzt es sich nicht viel heftiger als Diäthylperoxyd beim Siedepunkt.

Eine nochmalige Dichte-Bestimmung beim Dimethylperoxyd ergab den Wert 0.868 bei 0° . Das rohe Peroxyd enthält wahrscheinlich viel Dimethyläther gelöst und hat ein wesentlich kleineres spezif. Gewicht. Zwischen -100 und -105° erstarrt das Dimethylperoxyd zu einer weißen krystallinen Masse.

Das Diäthylperoxyd lässt sich auch bequemer unter Turbinieren gewinnen (s. Versuchsteil). Das reine Produkt siedete — wie auch Baeyer angibt — bei 64° (740 mm), uncorr. Bemerkenswert ist, daß die schon nahe am Siedepunkt des reinen Peroxyds siedenden Fraktionen noch ganz erhebliche Mengen Äther enthalten. Eine zwischen 60 und 63° übergehende Fraktion konnte weder durch Destillation, noch Abdunsten bei Zimmer-Temperatur unter verminderter Druck zerlegt werden. Die Dichte dieser Fraktion war 0.8112, der Brechungsexponent $n = 1.36899$. Sind d und n proportional dem Äther-Gehalt, so müßten in ihr etwa 15% Äther enthalten sein; nach der Analyse sind jedoch höchstens 9% Äther vorhanden. Diese Unstimmigkeiten deuten auf die Bildung einer Molekülverbindung zwischen Peroxyd und Äther hin. Dieses kann zu kleinerer oder größerer Dichte führen, als sich nach der Mischungsregel berechnen würde⁹⁾. Auch könnte man schließlich an das Vorhandensein eines Isomeren denken, wofür aber sonst keine Anhaltspunkte vorliegen. Die Dichte des reinen Diäthylperoxyds wurde bei 17° zu 0.8266 gefunden. Sein Schmp. liegt bei etwa -70° . Das feste Diäthylperoxyd bildet farblose Krystallblättchen.

2. Refraktometrische Untersuchung der Dialkylperoxyde.

Die Messungen wurden in der Neukonstruktion des Pulfrich von Zeiß vorgenommen. Wie schon erwähnt, werden Dichte und Brechungsindex durch geringe Beimengungen von Äther stark herabgedrückt. Deshalb wurde auf die Befreiung der Präparate hiervon besondere Sorgfalt verwendet. In der Tabelle II sind die erhaltenen Werte zusammengestellt¹⁰⁾.

Tabelle II.

	MRN _{Ad} Gef.	Exalt. ¹⁰⁾	H _β -H _α	Exalt. ¹⁰⁾	H _γ -H _α	Exalt.	MRN _{Ad} -OO-	MDH _β -H _α -OO-	MDH _γ -H _α -OO-
Dimethylperoxyd ...	15.40	0.68	0.236	0.024	0.375	0.052	3.965	0.049	0.092
Methyl-äthyl-peroxyd	20.09	0.75	0.311	0.018	0.494	0.056	4.035	0.053	0.095
Diäthylperoxyd	24.72	0.76	0.383	0.029	0.609	0.057	4.045	0.054	0.096
Hydroperoxyd (Brühl)	5.814	0.50	—	—	0.135	0.035	3.717	—	0.055
O ₂ -Molekül flüssig ...	3.964	—	—	—	0.069	—	3.964	—	0.069
O ₂ -Molekül gasförmig	4.09	—	—	—	—	—	4.09	—	—

⁹⁾ vergl. G. C. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **121**, 235 [1926].

¹⁰⁾ Die Molekularrefraktionen und -dispersionen wurden für die Alkylperoxyde unter Benutzung der Atomrefraktion von Äther-Sauerstoff berechnet. Für Hydroperoxyd wurde von Brühl das Äquivalent der Hydroxylgruppe zugrunde gelegt.

Man sieht, daß die Molekularrefaktionen und -dispersionen für die Peroxydgruppe beim Methyl-äthyl- und Diäthylperoxyd gut übereinstimmen. Für Dimethylperoxyd weichen die Werte etwas ab. Durch die unangenehme Handhabung und Reindarstellung dieser Verbindung in größerer Menge wurden wir veranlaßt, uns zunächst mit den angeführten Werten zu begnügen. Ein Versuch, die entsprechenden Daten für Benzoperoxyd durch Bestimmung in verschiedenen Lösungsmitteln zu gewinnen, schlug fehl, wegen der Differenzen, die die verschiedenen Lösungsmittel ergaben.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus den refraktometrischen Messungen geht hervor, daß sich der Peroxyd-Sauerstoff nicht in rein äther-arteriger Bindung befinden kann. Bei den drei untersuchten Peroxyden unterscheiden sich die Refraktionen und Dispersionen um bestimmte Beträge von den für Äther-Sauerstoff berechneten. Diese Exaltationen, für Diäthylperoxyd und Äthylmethyl-peroxyd die gleichen, liegen für Dimethylperoxyd etwas niedriger. Sie gestatten, die Refraktion und Dispersion für die Peroxydgruppe (O_2) aufzustellen nämlich: MR $Na_D = 4.040$; MD $H_\beta - H_\alpha = 0.053$; MD $H_\gamma - H_\alpha = 0.095$. Diese Zahlen stimmen nicht mit den für Hydroperoxyd gefundenen, die Molekularrefaktion jedoch mit den für molekularen Sauerstoff bekannten überein (s. Tabelle II). Die äther-arterige Formulierung (R.O.O.R) bringt also die Bindungsverhältnisse des Peroxyd-Sauerstoffs in den Alkylperoxyden nur schlecht zum Ausdruck. Wir formulieren sie besser, wenn wir überhaupt mit Valenzstrichen arbeiten wollen, mit R.O:O.R. Ein Zerfall in Radikale mit einwertigem Sauerstoff, der auch eine Erhöhung der Refraktion bedingen könnte, liegt nicht vor, da die Dampfdichten bei allen Alkylperoxyden normal sind.

Eine interessante Tatsache ist die Abweichung der Exaltationen von den für Hydroperoxyd von Brühl gefundenen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, dies zu erklären: Einmal können die Wasserstoffatome infolge ihrer geringen Größe in die Elektronen-Hülle des Sauerstoffs eingesunken sein, oder es könnten vielleicht im Hydroperoxyd zwei Formen vorliegen. (Dieser Gedanke ist schon früher aufgetaucht, besonders da sich H_2O_2 auch an der Anode bilden kann¹¹)). Schließlich könnten auch Assoziationen der Hydroperoxyd-Moleküle untereinander die Ursache sein. Solche Assoziationen sind hier umso wahrscheinlicher, als Hydroperoxyd ein großes Dipolmoment besitzt. Auffällig ist jedenfalls der enorme Abfall von Dichte und Brechungsindex und die ungeheure Vermehrung der Oberflächenspannung¹²) beim Zufügen minimaler Wassermengen zum reinen Hydroperoxyd. Ob sich solche Assoziationen einfacher Moleküle eindeutig in der Molekularrefraktion und -dispersion äußern, erscheint nicht sicher. Man sollte dann erwarten, daß MR und MD bei steigender Temperatur größer werden; dasselbe sollte auch in Lösung bei wachsender Verdünnung eintreten. In der Tat hat sich für

¹¹) vergl. Bose, Ztschr. physikal. Chem. **38**, 1 [1901]; Riesenfeld und Beinholt, B. **42**, 2977—2981 [1909]; zur Strukturfrage siehe auch Hagemann, Ztschr. Elektrochem. **21**, 493—495. Spring fand bei seinem Hydroperoxyd, das anders als das von Brühl gereinigt war, die hohe Dichte von 1.4996 (Brühl: 1.4371)!

¹²) Spring, Ztschr. anorgan. Chem. **8**, 430 [1895].

MR eine leichte Temperatur-Abhängigkeit beim Methyl-äthyl-peroxyd ergeben (F. Hitz). MR nimmt außerhalb der Fehlergrenzen mit steigender Temperatur zu (s. Tabelle III). Diese Zunahme ist bei niederen Temperaturen stärker und wird nachher kleiner.

Tabelle III (Methyl-äthyl-peroxyd).

Temp.	<i>n</i> Nap	<i>d</i>	MR
10°	1.36220	0.8432	20.02
14°	1.36041	0.8375†	20.07
17°	1.35898	0.8337	20.09
22.5°	1.35586	0.8260†	20.12
28°	1.35284	0.8191	20.13

†) Die Dichte nimmt proportional der Temperatur ab, so daß die mit † bezeichneten Dichten durch Interpolation erhalten werden konnten.

Es ist auch nicht unmöglich, daß dem Gang, den die Exaltationen vom Dimethylperoxyd größer werdend bis zum Diäthylperoxyd zeigen (Tabelle II), ein struktureller Sinn zugrunde liegt. Von einer bestimmten Erklärung soll zunächst abgesehen werden. Vorerst ist es nötig, die Abhängigkeit der Brechung und Dispersion von der Assoziation an einfachen Molekülen zu studieren. Bis dahin können die gefundenen Äquivalente für die Refraktion und Dispersion noch nicht als unbedingt feststehend betrachtet werden. Es ist zu hoffen, daß die quantitative Untersuchung der Ultraviolett-Absorption, die mit den Hrn. Scheibe und Lederle im Gange ist, Aufklärung über die Natur der Peroxyd-Bindung und auch über die Beziehungen des Hydroperoxyds zu seinen Alkylderivaten bringen wird¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Äthyl-hydroperoxyd.

In ein mit fließendem Wasser gekühltes Gefäß läßt man unter gutem Rühren zu 370 g 10-proz. Hydroperoxyd und 100 g Diäthylsulfat im Verlaufe von 5 Stdn. 200 g 40-proz. Kalilauge zutropfen. Man röhrt noch eine weitere Stunde, säuert unter Eiskühlung an und destilliert aus dem Ölbadet etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung ab. Wie Baeyer es empfiehlt, ist es sehr zweckmäßig, das Destillat stark alkalisch zu machen und im Vakuum bei 30—35° einzudampfen. Man benutzt hierzu am besten einen weiten, kurzhalsigen Kolben, an den ein sehr weites, verzweigtes Rohr möglichst kurz angesetzt ist, das die Capillare trägt und in eine große Saugflasche mündet. Die Saugflasche steht in Kältemischung. In kurzer Zeit kann man so auf $\frac{1}{4}$ des Volumens einengen und die bei längerer Dauer des Eindampfens eintretende Zersetzung des empfindlichen Peroxyds einschränken.

Nach dem Einengen wird mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert und aus dem Ölbadet destilliert. Es geht eine Fraktion bei 95° scharf über, die hochprozentiges Peroxyd darstellt. Man destilliert bis 97° ab und erhält

¹³⁾ Hrn. Prof. Pummerer danke ich ergebenst für das große Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte. Hrn. Prof. Scheibe und Hrn. Dr. Lederle danke ich für manchen guten Ratschlag.

ein etwa 40-proz. Destillat, das gleich auf Methyl-äthyl-peroxyd verarbeitet werden kann.

Methyl-äthyl-peroxyd.

15 g des Destillates oder 7 g nach Baeyer durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat gewonnenes Äthyl-hydroperoxyd werden in der beim Dimethylperoxyd¹⁴⁾ beschriebenen, gasdichten Rührapparatur (jedoch ohne Zwischenschaltung eines Chlorcalcium-Rohres) mit 15 g Dimethylsulfat versetzt und unter Kühlung mit Wasser (Wasserbad) im Laufe von 10 Min. 30 g 50-proz. Kalilauge gleichmäßig zutropfen gelassen. Man arbeitet der Sicherheit halber in Stickstoff-Atmosphäre. Das zuerst zur Kühlung dienende Wasserbad wird nun schnell auf 70° geheizt, wobei langsam weiter turbiniert und etwas Stickstoff durchgeleitet wird. Das Peroxyd destilliert dann in die mit Kältemischung gekühlten Vorlagen über. Man erhält so etwa 4 g.

Es ist nötig, so rasch wie angegeben zu arbeiten, da sonst die Ausbeute geringer wird. Das rohe Peroxyd wird zwecks Reinigung auf dem Wasserbade fraktioniert (Brille und Schutzscheibe!). Der größte Teil geht zwischen 39.5 und 40° über. Aus dem Vorlauf kann man durch mehrmaliges Fraktionieren noch mehr zwischen 39.5 und 40° siedende Anteile gewinnen. Das Destillat wird dann mehrmals im kleinen Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, schließlich über Kaliumcarbonat fraktioniert, wobei die Apparatur mit einem Chlorcalcium-Rohr abgeschlossen wird. Nach mehrmaliger Destillation erhält man das Peroxyd sehr rein und scharf bei 40° übergehend. Für alle Destillationen werden kleine gewöhnliche Fraktionierkolben benutzt, als Vorlage dient eine in Eis stehende Schlange, die unten in ein Gefäß endet.

Das so erhaltene Produkt hat das spez. Gew. von 0.8337 bei 17°, bezogen auf Wasser von 4°, in einem etwa 2 ccm fassenden Pyknometer gewogen. Die Brechungsindices für verschiedene Wellenlängen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Analyse: Die Elementaranalyse wurde, wie beim Dimethylperoxyd beschrieben worden ist, im Stickstoffstrom unter Kühlung des die Substanz enthaltenden Rohres mit Eis vorgenommen. Es ist wichtig, daß der Stickstoff im Anfang sehr langsam durchgeleitet wird.

0.1956 g Sbst.: 0.3414 g CO₂, 0.1918 g H₂O.

Ber. C 47.39, H 10.61. Gef. C 47.62, H 10.97.

Die Dampfdichte wurde nach Viktor Meyer bestimmt. Um die Substanz beim Einwurf nicht zur Explosion zu bringen, wurde die ganze Apparatur schräg gelegt, so daß das Röhrchen langsam hinunterglitt. Als Heizflüssigkeit wurde Chloroform verwendet.

0.0932 g Sbst.: 25.6 ccm Gas (22°, 739 mm).

Dampfdichte: ber. 76.0, gef. 77.2.

Oxydationswert gegen Titantrichlorid-Lösung: Verfahren wurde wie in der ersten Mitteilung. Es sei nochmals betont, daß peinlichst auf Ausschluß von Luft, besonders beim Schütteln, zu achten ist, da sonst leicht ein zu hoher Sauerstoff-Gehalt vorgetäuscht wird.

0.1519 g Sbst. verbrauchten die 41.38 ccm n_{10} -FeCl₃-Lösg. entsprechende TiCl₃-Menge = 21.79 % Sauerstoff. Ber. 21.56 % Sauerstoff.

¹⁴⁾ B. 61, 953 [1928].

Reinigung von Dimethylperoxyd für die refraktometrische Messung.

Durch Zusammenfügen der Ausbeute mehrerer Darstellungen wurden etwa 10 g Dimethylperoxyd erhalten. Davon wurde zunächst etwa $\frac{1}{5}$ abdestilliert. Beim Auffangen wurde nur mit Kältemischung gekühlt. Trotz großer Verluste ist dies zu empfehlen, da das Produkt reiner wird als beim Kühlen mit Äther-Kohlensäure. Auch schlägt sich dann nicht soviel Luft-Feuchtigkeit nieder. Der Rest wird nun in eine Kühlslange destilliert und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus einem etwa 30^0 warmen Wasserbade wird dann fraktioniert bei einer Außentemperatur unter 10^0 , damit man die Temperatur des Therniometers im Dampfraum ablesen kann. $\frac{1}{3}$ etwa geht unterhalb 13^0 über, der Rest destilliert scharf bei 13.5^0 . So wurden 2 ccm reines Dimethylperoxyd erhalten, die zur Bestimmung von d und n verwendet wurden.

Darstellung von Diäthylperoxyd.

Zu 210 g Diäthylsulfat und 250 g 12-proz. Hydroperoxyd wurden unter Kühlung auf 15^0 und gutem Turbinieren, innerhalb 10 Stdn. gleichmäßig verteilt, 360 g 50-proz. Kalilauge zutropfen gelassen (graduierter Tropftrichter). Die ölige Schicht wird dann abgehoben und im Ölbad der bis 70^0 übergehende Anteil in eine eisgekühlte Schlange abdestilliert. Das Rohprodukt — etwa 40 g — wird mit Natronlauge, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch wiederholtes Fraktionieren lässt sich schließlich eine scharf übergehende Fraktion gewinnen. Dieselbe wird schließlich nochmals über Natriumsulfat fraktioniert. Erhalten etwa 3 g. Dieses Präparat, dessen Reinheit durch Analyse kontrolliert wurde, diente zur Bestimmung der Dichte und Refraktion.

Die Hauptmenge des Rohproduktes siedet zwischen 60^0 und 63^0 und enthält nach der Analyse 8—9% Äther, der nur äußerst schwer zu entfernen ist.

Zur refraktometrischen Untersuchung des Dimethylperoxyds bei 0^0 wurde die Apparatur in einem Raume aufgestellt, dessen Temperatur 5^0 war. Gekühlt wurde mit Eis. Der Trog des Refraktometers muß gut verschlossen werden, um Verdunstung und Niederschlagen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Das spez. Gew. wurde im Pyknometer mit 2 ccm bestimmt. Die beiden anderen Peroxyde wurden wie üblich untersucht. In der folgenden Tabelle IV sind die Resultate aufgeführt. Sie liegen den in Tabelle III errechneten Werten zugrunde.

Tabelle IV.

	n_{H_α}	N_{aD}	H_β	H_γ	Temp.	Dichte
Dimethylperoxyd	1.34843	1.35029	1.35440	1.35788	0^0	0.8677
Methyl-äthyl-peroxyd ...	1.35723	1.35898	1.36336	1.36703	17^0	0.8337
Diäthylperoxyd	1.36971	1.37156	1.37615	1.37997	17^0	0.8266