

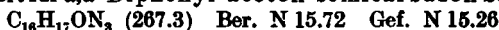
## Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

2.4.6-Trimethyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd(I): Die Zersetzungsprodukte von I in Benzol wurden aufgearbeitet.

Die benzolische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung extrahiert. Der alkalische Extrakt ergab beim Ansäuern eine Fällung von Mesitylencarbonsäure; nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp.  $144^{\circ}$ <sup>17)</sup>, Äquival.-Gew. 164.0 (theoret. 164.19). Die benzolische Phase wurde eingedampft und der Rückstand mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung gekocht. Nach längerem Stehenlassen schieden sich Kristalle von Diphenylacetaldehyd-semicarbazon ab. Schmp. 159 bis  $160^{\circ}$  (aus Methanol)<sup>18)</sup>.

$\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-propiofenon: 10 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-propiofenon-hydroperoxyd(IV) wurden in 150 ccm Cyclohexanon gelöst, in eine Ampulle eingeschmolzen und 6 Stdn. lang bei  $80^{\circ}$  zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wurde mit 2% KOH unter Zusatz von Phenolphthalein bis zu schwach alkalischer Reaktion extrahiert, der wäßr. Extrakt wurde noch zweimal ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Säure fiel zuerst ölig, wurde aber beim Stehenlassen über Nacht fest. Reinigung durch Umkristallisieren aus 25-proz. Methanol und anschließende Sublimation. Schmp. 118–121°; Misch-Schmp. mit reiner Benzoesäure ergab keine Depression.

Die Cyclohexanonphase wurde mit dem äther. Extrakt vereinigt und dann destilliert. Bei 120–170°/1 Torr wurden etwa 4–5 g eines gelblichen Öles erhalten, aus dem in üblicher Weise ein Semicarbazon vom Schmp. 164–167° (aus wenig Äthanol) erhalten wurde. (Literaturwert für  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-aceton-semicarbazon Schmp. 165–170°<sup>19)</sup>.)



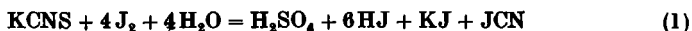
### 89. B. R. Sant: Jodometrische Thiocyanatbestimmung mit Arseniger Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 29. Dezember 1954)

Eine einfache volumetrische Methode zur Thiocyanatbestimmung, die auf der Oxydation durch Jod in Gegenwart von Borax-Borsäure-Puffer beruht, wird beschrieben. Das überschüssige Jod wird mit Arseniger Säure zurücktitriert. Die Ergebnisse stimmen mit denjenigen, die mit Hilfe des klassischen Verfahrens nach Volhard erhalten werden, gut überein.

Jod oxydiert Thiocyanat in Gegenwart von Hydrogencarbonat nach folgender Gleichung:



E. Rupp und A. Schiedt<sup>1)</sup> bestimmten nach dieser Redox-Reaktion kleine Mengen von Thiocyanaten, indem sie den Überschuß an Jod nach einer  $\frac{1}{4}$  Stde. mit Natriumthiosulfat titrierten. A. Thiel<sup>2)</sup> sah jedoch für diese Reaktion 4 Stdn. vor und titrierte das nicht umgesetzte Jod nach Zerstörung des entstandenen Jodcyans durch Behand-

<sup>17)</sup> P. Jannasch u. M. Weiler, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3446 [1894].

<sup>18)</sup> A. Klages u. J. Kessler, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1755 [1906].

<sup>19)</sup> MM. Tiffeneau u. Dorlenecourt, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **143**, 127 [1906]; zit. nach Beilstein.

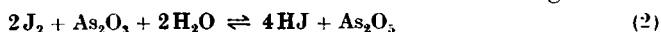
<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2191 [1902].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2766 [1902].

lung mit Salzsäure mit Natriumthiosulfatlösung in Gegenwart von Stärke. Dieses Verfahren war ziemlich zeitraubend und brachte die Gefahr von Jodverlusten während der Entwicklung von Kohlendioxyd mit sich<sup>3)</sup>.

Vorversuche ergaben, daß die Methode nach Rupp und Schiedt unter den angegebenen Bedingungen fehlerhafte und nicht reproduzierbare Ergebnisse lieferte, wahrscheinlich infolge von Nebenreaktionen, die durch die Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat bei der Titration des Jods mit Thiosulfat auftreten<sup>4)</sup>. Überdies ist der Endpunkt bei diesen Titrationen schwierig zu erkennen, da Stärke, die mit Jodecyan reagiert, nicht als Indikator benutzt werden kann.

Die im folgenden beschriebene Abänderung des Verfahrens nach Rupp und Schiedt erlaubt eine genaue Bestimmung von Thiocyanat; sie beruht darauf, daß die umkehrbare Reaktion zwischen Jod und Arseniger Säure



quantitativ wird, wenn der gebildete Jodwasserstoff durch Zugabe eines geeigneten Puffers<sup>5)</sup> sofort aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Zu diesem Zweck wird die Oxydation von Thiocyanat durch Jod in Gegenwart von Borax-Borsäure bei einem  $p_{\text{H}}$  von 9–10 ausgeführt, einem Bereich, der für die Titration von Jod mit Arseniger Säure geeignet ist.

Neben ihrer Einfachheit und Genauigkeit bietet das geschilderte Verfahren den besonderen Vorteil, daß die als Urtiterlösung herstellbare Arsenige Säure benützt wird. Ferner kann die Jodtitration ohne jede Schwierigkeit mit Stärke als Indikator ausgeführt werden.

Die Tafel zeigt, daß die erhaltenen Werte mit den nach dem klassischen Verfahren von Volhard erhaltenen gut übereinstimmen.

Vergleich der mit Arseniger Säure erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Methode von Volhard

Versuch-Nr.	Normalität der KCNS-Lösg.	Vorgelegte KCNS-Lösg. in ccm	Normalität $\text{As}_2\text{O}_3$ der Lösg.	$\text{As}_2\text{O}_3 = \text{J}_2$ in ccmd. entspr. n-Lösg.	Gef. KCNS in g		% Fehler
					mit $\text{As}_2\text{O}_3$	nach Volhard	
1.	0.002233	5	0.01989	4.5	0.001086	0.001088	0.19
2.	"	10	"	9.0	0.002171	0.002176	0.23
3.	"	20	"	18.05	0.004354	0.004352	0.05
4.	"	40	0.09842	7.30	0.008701	0.008704	0.035
5.	0.011195	10	"	9.10	0.01086	0.01088	0.19
6.	"	20	"	18.20	0.02172	0.02176	0.18
7.	0.05609	5	"	22.75	0.02715	0.027205	0.20
8.	0.011195	30	"	27.30	0.03258	0.03264	0.18
9.	"	40	"	36.40	0.04350	0.04352	0.05
10.	"	50	"	45.50	0.05436	0.05440	0.07

Der Verfasser dankt ergebenst Hrn. Prof. S. S. Joshi für seine fördernde Unterstützung und Hrn. Dr. G. S. Deshmukh für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

<sup>3)</sup> F. P. Treadwell u. C. Mayr, Z. anorg. allg. Chem. **92**, 127 [1915].

<sup>4)</sup> Topf, Z. analyt. Chem. **26**, 137 [1887]; E. Abel, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 396 [1912]; I. M. Kolthoff, Volumetric Analysis, J. Wiley & Sons, New York, S. 353 (1929); I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem. **60**, 341 [1921].

<sup>5)</sup> E. W. Washburn, J. Amer. chem. Soc. **30**, 31 [1908].

## Beschreibung der Versuche

Zu einem gemessenen Volumen einer verdünnten Kaliumthiocyanat-Lösung gab man in einem 250 ccm fassenden Gefäß mit Glasstöpsel eine bestimmte Menge Jodlösung im Überschuß und 40–50 ccm Borax-Borsäure-Puffer. Letzterer war nach R. M. Chapin<sup>6)</sup> durch Auflösung von 8 g reinem Borax und 4 g reiner Borsäure in 100 ccm Wasser bereitet worden. Zur Vermeidung von Jodverlusten stellte man das Gefäß in eisgekühltes Wasser. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde das überschüssige Jod mit Hilfe von Stärke mit 0.1 n Natriumarsenit titriert. Die Differenz zwischen dem Titrationswert der gesamten vorgelegten Jodlösung und dem Titrationswert bei der Rücktitration entspricht den für die Oxydation des Thiocyanats nach Gl. (1) verbrauchten Jodmengen. Dementsprechend ist  $1 \text{ KCNS} = 4 \text{ J} = 2 \text{ As}_2\text{O}_3$  (vergl. Gl. 2), oder 1 ccm 0.1 n Natriumarsenit entspricht 0.0012147 g KCNS.

## 90. Stefan Goldschmidt und Karl Dachs: Elektrolyse organischer Säuren und Zerfall von Peroxyden, IV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die thermische Zersetzung symmetrischer und unsymmetrischer Peroxyde von Dicarbonsäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]  
(Eingegangen am 15. Januar 1955)

Die thermische Zersetzung von Bis- $[\beta\text{-carbomethoxy-propionyl}]$ -peroxyd in Essigsäure (A) und einer Reihe von gemischten Peroxyden des Typs  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CO}_2\text{R}$  (B) wurde untersucht. Als neuartige Reaktionsprodukte traten  $\omega$ -Benzoyloxy-fettsäureester auf. Im Fall B war bei Durchführung der Zersetzung ohne Lösungsmittel die Bildung der benzoylierten  $\omega$ -Oxy-fettsäureester Hauptreaktion (79–85% d.Th.). Die Spaltung eines gemischten Peroxydes (B,  $n=4$ ) in Dimethylanilin führte infolge der großen Neigung des Lösungsmittels zur Dehydrierung in der Hauptsache zu Hydrierungsprodukten der bei der Spaltung entstehenden Primärradikale. In allen Fällen konnte die Entstehung der gefaßten Reaktionsprodukte durch Umsetzung der Primärradikale erklärt werden.

Vor einiger Zeit haben St. Goldschmidt, W. Leicher und H. Haas<sup>2)</sup> in Analogie zur Elektrolyse fettsaurer Salze in wasserfreien Fettsäuren die thermische Zersetzung von Diacylperoxyden in denselben Lösungsmitteln untersucht. Durch Isolierung von Nebenprodukten gelang es, das reaktive Verhalten der in beiden Fällen primär entstehenden Acidyl- $(\text{R}\cdot\text{COO}\cdot)$  und Alkylradikale  $(\text{R}\cdot)$  weitgehend zu klären. Es erschien uns interessant, auch das Verhalten von Radikalen zu studieren, die in der Paraffinkette noch einen Carboxyalkylrest enthalten.

Über die Darstellung und Zersetzung derartiger Peroxyde ist nur wenig bekannt. So haben H. Erlenmeyer und W. Schoenauer<sup>3)</sup> Bis-[fumarsäure-methylester]-peroxyd in einer Metallbombe zersetzt und gelangten so zum *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester. L. Vanino und E. Thiele<sup>4)</sup> erhielten aus den Dichloriden von Dicarbonsäuren

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 41, 351 [1919].

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 [1954].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 577, 153 [1952]. <sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 20, 1008 [1937].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1724 [1896].