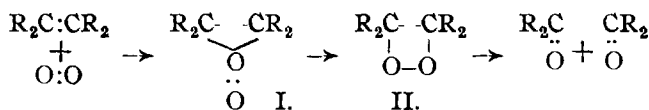


202. H. Staudinger: Über Autoxydation organischer Verbindungen, III.¹⁾: Über Autoxydation des *asymm.* Diphenyl-äthylens²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 15. April 1925.)

Nach der Engler-Bachschen Theorie lagert sich Sauerstoff bei Autoxydationsprozessen als Molekül an. Mit Äthylen-Derivaten sollten danach als Mol-Oxyde Vierringe der Formel II entstehen, wenn man nicht, wie früher auf Grund von Beobachtungen bei der Autoxydation des Diphenylketens³⁾, annehmen will, daß primär ein asymmetrisches Mol-Oxyd der Formel I entsteht, das sich dann sekundär zu dem symmetrischen Mol-Oxyd umlagert oder durch Sauerstoff-Abgabe in ein Monoxyd übergeht, eine Annahme, die wie im Folgenden gezeigt werden soll, heute keine Berechtigung mehr besitzt.

Solche Mol-Oxyde sind schon bekannt, z. B. bei den Fulvenen; als Vierringe sollten sie sich leicht in zwei ungesättigte Verbindungen spalten. Derartige Zerfallsprodukte sind bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen schon häufiger beobachtet worden, z. B. bei der der Styrole, ferner des *asymm.* Diphenyl-äthylens⁴⁾ und endlich des Tri- und Tetrachlor-äthylens⁵⁾.



Es ist aber an ein und demselben Äthylen-Derivat Bildung und Spaltung eines Mol-Oxydes noch nie genauer studiert worden; eine solche Untersuchung war von Interesse, um zu erfahren, wie sich Sauerstoff primär anlagert. Deshalb wurde die Autoxydation von einfachen Äthylen-Derivaten, wie z. B. den Amylenen, dem Styrol und dem *asymm.* Diphenyl-äthylen genauer untersucht; besonders günstige Resultate werden bei letzterer Verbindung erhalten.

Das *asymm.* Diphenyl-äthylen nimmt hauptsächlich unter Einfluß von Licht 1 Mol. Sauerstoff auf unter Bildung eines Peroxyds⁶⁾. Dieses ist eine weiße, amorphe Masse, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen,

¹⁾ H. Staudinger, B. **46**, 3535 [1913]. Gleichzeitig VI. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen; V. Mitteilung: Helv. **8**, 41.

²⁾ Der experimentelle Teil der Untersuchung wurde im Jahre 1911 von Hrn. F. H. Witt im Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe durchgeführt. Sie wurde dann weiter durch Arbeiten der HHrn. J. Tschui und W. Hammaren im Chem. Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich ergänzt.

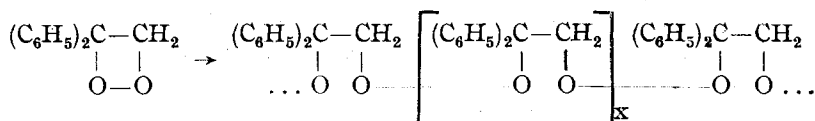
³⁾ H. Staudinger, J. pr. [2] **85**, 330 [1912]. Vergl. weiter: H. Staudinger, „Die Ketene“, S. 49.

⁴⁾ A. Klages und J. Heilmann, B. **37**, 1449 [1904]; Tiffeneau, Ex. du Bull. de la Soc. chimique **27**, 1066; vergl. weiter Wallach, A. **343**, 35 [1905]; die Autoxydation des Phellandrens, Ciamician und Silber, B. **36**, 4266 [1903]; die des Stilbens.

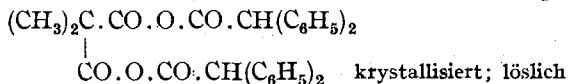
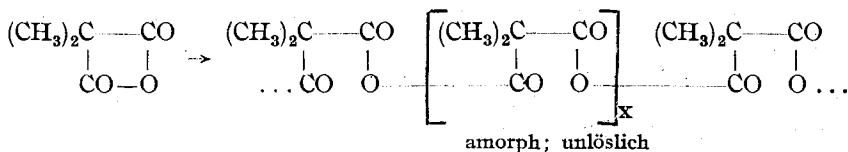
⁵⁾ z. B. entsteht aus Tetrachlor-äthylen Phosgen neben Trichlor-äthylchlorid, dem Umlagerungsprodukt des Monoxyds.

⁶⁾ Als „Peroxyde“ sollen Mol-Oxyde bestimmter Konstitution bezeichnet werden. Der Ausdruck „Mol-Oxyd“ wird gebraucht, wenn die Konstitution des primären Autoxydationsproduktes nicht bekannt ist, oder auch für solche, die nicht isolierbar sind.

in größerer Menge unter schwacher Explosion zersetzt. Aktiver Sauerstoff kann darin mit Titanschwefelsäure nur in geringem Maße nachgewiesen werden, aus Jodkalium wird kein Jod freigemacht, ebenso Indigo nicht entfärbt. Dagegen werden Polymerisationsprozesse durch dieses Peroxyd katalytisch beschleunigt, z. B. die Polymerisation des Isoprens⁷⁾. Beim Erhitzen zerfällt es in Benzophenon und Formaldehyd, allerdings nicht quantitativ, da ein geringer Teil des letzteren sich weiter zersetzt; quantitativ wird die Spaltung erst beim Erhitzen mit Wasser. Das Peroxyd ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, in Benzol gelatiniert es und bildet hauptsächlich in unreinem Zustand scheinbar kolloide Lösungen, aus denen es sich aber durch Zentrifugieren vollständig entfernen läßt. In Benzol wie in siedendem Chloroform wurden keine Gefrierpunkts-Erniedrigungen bzw. Siedepunkts-Erhöhungen beobachtet. Die Substanz macht also den Eindruck einer hochmolekularen Verbindung; man könnte dies durch eine Formel derart ausdrücken, daß sich infolge der Spannung nicht der Vier-ring, sondern eine lange offene Kette folgender Art gebildet hat; natürlich läßt sich auch mit dieser Formulierung sein Zerfall verstehen:



Auch andere Mol-Oxyde liegen, nach ihren physikalischen Eigenschaften zu schließen, nicht in monomolekularer Form vor, sondern sind hochpolymer, wie z. B. die des Dimethyl-fulvens und Dimethyl-ketens. Diese Polymerisation kann verglichen werden mit der der Malonsäure-anhydride, die auch hochpolymer sind, wie ein Vergleich dieser amorphen, unlöslichen Produkte mit den krystallisierten, gemischten Malonsäure-anhydriden und mit dem Bernsteinsäure-anhydrid zeigt. Die Polymerisation der Malonsäure-anhydride kann durch eine ähnliche Formel ausgedrückt werden.



Hierher gehören auch die polymeren Salicylide, Glykolide und Ketene-oxyde, über die in der folgenden Arbeit noch gesprochen wird; überall wird die Polymerisation durch die Spannungsverhältnisse des Vier-rings oder Dreirings hervorgerufen. Eine wie starke Polymerisation anzunehmen ist, läßt sich hier in allen Fällen bis jetzt noch nicht sagen, nur bei dem Poly-oxymethylen⁸⁾ und bei dem Poly-cyclopentadien⁹⁾ ließen sich Anhaltspunkte über den Grad derselben finden.

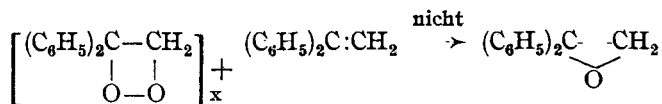
⁷⁾ L. Lautenschläger, Dissertat., Karlsruhe 1913, Über Autoxydation und Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

⁸⁾ H. Staudinger und M. Lüthy, *Helv.* 8, 41 [1925].

⁹⁾ H. A. Bruson, Dissertat., Zürich 1925.

Danach sind die bis jetzt isolierten Peroxyde nicht die primären Produkte der Autoxydation¹⁰⁾; diese, die monomolekularen Mol-Oxyde sind sicher sehr viel energiereicher als diese Polymeren und sind infolge ihrer großen Labilität noch nicht dargestellt. Entweder sie polymerisieren oder sie spalten sich sofort in zwei ungesättigte Verbindungen; bei der Autoxydation des Diphenyl-äthylens beobachtet man auch beim Arbeiten unter Kühlung immer das Auftreten von Benzophenon und Formaldehyd, die nicht durch Zersetzen des Mol-Oxydes entstanden sind, da dieses in Kälte stabil ist. Oder sie können auch Sauerstoff abspalten, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, und in Monoxyde übergehen; die Bildung derselben braucht deshalb nicht auf das primäre Entstehen eines asymmetrischen Mol-Oxydes zurückgeführt zu werden.

Ein solches Monoxyd wurde bei der Autoxydation des asymmetrischen Diphenyl-äthylens zum Unterschied von der des Diphenyl-ketens nicht beobachtet. Das von Klages und Keßler¹¹⁾ dargestellte Diphenyl-äthylenoxyd konnte unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. bei der Autoxydation des Diphenyl-äthylens bei höherer Temperatur, nie beobachtet werden. Auch durch Erhitzen von polymerem Diphenyl-äthylenperoxyd mit unverändertem Diphenyl-äthylen bildet es sich nicht, sondern das Peroxyd zersetzt sich auch hier in Benzophenon und Formaldehyd.



Die Tatsache, daß das isolierte Diphenyl-äthylenperoxyd nicht das primäre Produkt der Autoxydation darstellt, führt zu einer Erklärung der Ursache der Explosionen, die bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen unter Sauerstoffdruck beobachtet worden sind¹²⁾. Es wurde z. B. der Versuch gemacht, ca. 10 g *asymm.* Diphenyl-äthylen unter hohem Sauerstoffdruck, ca. 100 Atm., in das obige Peroxyd überzuführen. Dies war in der Kälte nicht möglich, beim Erwärmen der Stahlbombe auf 40–50° entstand eine starke Explosion, die das angeschlossene Manometer mit den Kupfercapillaren völlig zerriß. Die große Wirkung der Explosion ist begreiflich, sie ist mit der von Oxyliquit-Sprengstoffen zu vergleichen. Die Initialzündung, die nicht durch das isolierte, relativ harmlose Peroxyd hervorgerufen worden sein kann, wird verständlich, wenn das erste Autoxydationsprodukt ein monomolekulares, sehr energiereiches Mol-Oxyd darstellt, das sich bei hoher Sauerstoff-Konzentration evtl. in solchen Mengen bildet, daß entweder seine Polymerisation oder sein Zerfall genügend Wärme liefert, um eine Initialzündung des explosiven Systems herbeizuführen. Solche Explosionen von ungesättigten Substanzen mit Sauerstoff unter hohem Druck sind ja schon vielfach beobachtet worden und dürften wohl durch die Bildung solcher labiler Mol-Oxyde veranlaßt sein.

¹⁰⁾ Anders liegt es natürlich bei der Autoxydation des Triphenyl-methyls, dort ist das monomolekulare Triphenyl-methylperoxyd das primäre Autoxydationsprodukt; eine Polymerisation tritt hier nicht ein. Daß ein asymmetrisches Mol-Oxyd hier primär entsteht, ist nicht wahrscheinlich, denn sonst müßte man bei der Autoxydation neben dem Peroxyd auch ein Monoxyd beobachten.

¹¹⁾ Klages und Keßler, B. **39**, 1753 [1906].

¹²⁾ vergl. Staudinger, Erfahrungen über einige Explosionen, Z. Ang. **35**, 657 [1922].

Beschreibung der Versuche.Autoxydation des *asymm.* Diphenyl-äthylens.

Bei Zimmertemperatur wirkt Sauerstoff unter Lichtabschluß langsam auf das Diphenyl-äthylen ein, nach ca. 1-wöchigem Durchleiten konnte durch Zusatz von Petroläther nur 0.1 g des Mol-Oxydes ausgeschieden werden; dabei haben sich gleichzeitig geringe Mengen von Benzophenon und Formaldehyd gebildet. In der zweiten Woche verläuft die Autoxydation viel rascher, so daß dann 1 g erhalten wurde¹³⁾. Sehr viel schneller lagert sich Sauerstoff beim Belichten an: in einem kleinen Reagenrohr, das mit einem Innenkühler versehen war, wurde in 10 g *asymm.* Diphenyl-äthylen unter Belichtung mit einer 500-kerzigen Halbwattlampe Sauerstoff eingeleitet. Schon nach 1 Tag bemerkt man an der Trübung der Flüssigkeit und dem Auftreten des Tyndall-Phänomens die Ausscheidung des Peroxyds. Nach 3 Tagen konnte durch Zusatz von Petroläther ca. $\frac{1}{2}$ —1 g davon ausgeschieden werden. Gleichzeitig wurde der mit Sauerstoff entweichende Formaldehyd in Wasser aufgefangen, bestimmt und dabei gefunden, daß ungefähr das Doppelte dieser Menge primären Mol-Oxydes sich zersetzt hat; z. B. wurden bei einem Versuch 5.5 % Peroxyd und 12.8 % Formaldehyd gefunden.

Die Versuche wurden auch bei höherer Temperatur durchgeführt; bei 100 und 150° konnte das Peroxyd nicht erhalten werden, sondern es wurden neben Benzophenon und Formaldehyd nur geringe Mengen harzige Substanzen gewonnen; Diphenyl-äthylenoxyd wurde in keinem Fall beobachtet.

Polymeres Diphenyl-äthylen-Peroxyd.

Das Peroxyd, das durch Zusatz von Petroläther oder Äther nach der Autoxydation ausgefällt wird, ist ein amorphes Pulver, das durch Auskochen mit Äther völlig rein erhalten werden kann. In organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, in Benzol quillt es auf, und hauptsächlich in unreinem Zustand verteilt es sich so gleichmäßig in Benzol, daß das Vorliegen einer Lösung vorgetäuscht werden kann. Bei Versuchen zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol und nach der Siedepunktmethode in Chloroform wurden keine Depressionen bzw. Erhöhungen beobachtet. Diese Lösungen zeigen stark das Tyndall-Phänomen, und durch Zentrifugieren läßt sich die Substanz leicht entfernen, so daß nicht einmal eine eigentliche kolloide Lösung vorliegt, sondern infolge der geringen Unterschiede in der Lichtbrechung kann die Substanz in der gallertigen Verteilung nicht gesehen werden. Aus dieser Verteilung in Benzol kann durch Zusatz von Äther die Substanz ausgeschieden und so gereinigt werden; man erhält dann ein rein weißes Pulver, das bei 131—132° unt. Zers. schmilzt.

0.1183 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.0752 g Sbst.: 0.2187 g CO₂, 0.0389 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.25, H 5.65. Gef. C 79.35, 79.34, H 5.70, 5.82.

Das Peroxyd färbt Titanschwefelsäure nur schwach gelb. Beim Kochen mit Jodkalium wird kein Jod freigemacht, ebenso Indigoschwefelsäure nicht entfärbt. Das Versagen dieser Reaktionen kann natürlich mit der Unlöslichkeit der Substanz zusammenhängen. Beim Erhitzen verpuffen größere Quantitäten des Peroxyds, ohne daß eine eigentliche Explosion beobachtet

¹³⁾ Ob hier eine Autokatalyse vorliegt, muß noch untersucht werden.

wurde; es entweicht Formaldehyd, aber nicht quantitativ, weil sich ein Teil polymerisiert, ein geringer Teil auch unter Kohlenoxyd-Abspaltung oder in anderer Weise zersetzt wird. Beim vorsichtigen Erhitzen der Substanz, Übertreiben des Formaldehyds und Auffangen desselben in Wasser wurden nur 14% (II: 18%) Formaldehyd erhalten. Nach Zusatz von Glaspulver stieg die Formaldehyd-Menge auf 36% und 41%, beim Zersetzen des Peroxyds durch Kochen mit Toluol konnten dagegen in den Vorlagen nur 22.0—22.1% Formaldehyd aufgefangen werden. Dagegen entsteht quantitativ Formaldehyd, wenn das Peroxyd bei Gegenwart von Wasser (ca. der 20-fachen Menge) durch Erhitzen im Bombenrohr auf 120—130° zersetzt wird; alsdann wurden 99.4 und 99.5% Formaldehyd gewonnen¹⁴⁾. Das weitere Spaltprodukt, das Benzophenon, wird dabei sofort rein erhalten und durch Mischprobe charakterisiert.

203. **H. Staudinger, K. Dyckerhoff¹⁾, H. W. Klever
und L. Ruzicka²⁾: Über Autoxydation organischer Verbindungen,
IV.³⁾: Über Autoxydation der Ketene.**

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 15. April 1925.)

Von den Ketenen sind nur die farbigen Keto-ketene, nicht aber die farblosen Aldo-ketene autoxydabel, ebenso wie nur die ersteren sich leicht an ungesättigte Verbindungen, z. B. an Carbonylderivate anlagern können. Die farbigen Produkte besitzen danach eine viel reaktionsfähigere Doppelbindung, und entsprechend ist auch das tief orangefarbige Diphenyl-keten reaktionsfähiger sowohl gegenüber ungesättigten Verbindungen als auch gegen Sauerstoff als das gelbe Dimethyl-keten. Auf diesen Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei den Ketenen ist schon früher hingewiesen worden⁴⁾.

Der Verlauf der Autoxydation ist bisher beim Dimethyl-, beim Diphenyl-keten und beim Methyl-phenyl-keten genauer untersucht. Das Dimethyl-keten liefert bei tiefer Temperatur ein Peroxyd, das sich aus Essigester als Gallerte, aus Äther in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Nach dem Trocknen ist es eine äußerst explosive Substanz, die bei Berührung, oft auch spontan, mit großer Gewalt detoniert, so daß schon durch geringe Mengen, die an den Wänden haften, Gefäße zertrümmert werden können. Es konnte deshalb nicht zur Analyse gebracht werden. Bei Gegenwart von

¹⁴⁾ Der Formaldehyd wurde nach der Romijnschen Methode bestimmt und schließlich auch nach Vorländers Angaben als Methylen-bis-dimethyl-dihydroresorcin charakterisiert.

¹⁾ vergl. Dissertation von K. Dyckerhoff: Beiträge zur Autoxydation organischer Stoffe, Karlsruhe 1910. Eine vorläufige Zusammenstellung der Resultate findet sich im Band I der Chemie in Einzeldarstellungen, „Die Ketene“, S. 49.

²⁾ vergl. dessen Dissertation: Über das Phenyl-methyl-keten, Karlsruhe 1911.

³⁾ III. Mitteilung voranstehend. Gleichzeitig VII. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, I. Mitteilung über Ketene, XLIX. Mitteilung: Helv. 7, 19 [1924].

⁴⁾ H. Staudinger, „Die Ketene“, S. 97; vergl. weiter die Dissertation von G. C. Lardy: Spectres d'absorption ultra-violets de quelques Cétènes et de leurs Dimères, Zürich 1924.