

3). Der Pilz wurde während 21 Tage in 13 Erlenmeyer-Kolben herangezüchtet. Extraktion: 1 Tag, Dialyse: 1 Tag, Dauer der Hydrolyse: 15 und 59 Tage.

1. 25 ccm einer Lösung von 3.334 g im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknetes, nach Irvine und Steele gereinigtes Inulin pro 100 ccm, 50 ccm Ferment-Lösung, 10 ccm Puffer pH 3,8, 15 ccm Wasser.

2. Dasselbe, aber 50 ccm Wasser statt Ferment-Lösung.

3. Dasselbe, aber 25 ccm Wasser statt Inulin-Lösung. Die Mischungen wurden zur Kontrolle je 2-mal zusammengestellt, der erste Satz nach 15 Tagen titriert, der zweite nach 59 Tagen.

a) nach 15 Tagen: nach Bertrand: 5 ccm verbrauchten 1. 12.42 ccm, 2. 0.60 ccm, 3. 0.40 ccm 0.1-n.  $KMnO_4$ . Lösung 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 38.6 mg Zucker in 5 ccm; nach Willstätter: 10 ccm verbrauchten 1. 2.11 ccm, 2. 0.27 ccm, 3. 1.62 ccm 0.1-n.  $Na_2S_2O_3$ . 2 und 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 0.196 mg Aldose in 10 ccm; entsprechend 84% nach Bertrand, 2.1% nach Willstätter. Cu: J = 100: 2.5.

b) nach 59 Tagen: nach Bertrand: 5 ccm verbrauchten 1. 12.39 ccm, 2. 2.70 ccm, 3. 0.69 ccm 0.1-n.  $KMnO_4$ . Lösung 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 37.8 mg Zucker in 5 ccm; nach Willstätter: 10 ccm verbrauchten 1. 2.29 ccm, 2. 0.55 ccm, 3. 1.62 ccm 0.1-n.  $Na_2S_2O_3$ . Lösungen 2 und 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 0.107 mg Aldose in 10 ccm; entsprechend 82% nach Bertrand, 1.15% nach Willstätter. Cu: J = 100: 1.4.

Bei einem Versuche mit Taka-Diastase erreichten wir bisher nur 11-proz. Spaltung des Inulins.

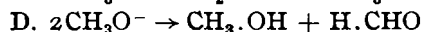
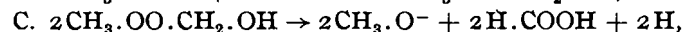
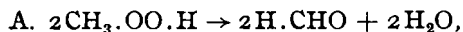
Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der erste von uns für ihre Unterstützung.

#### 406. Alfred Rieche: Über Monoxy-dialkylperoxyde. (VI. Mittel. über Alkylperoxyde.)

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

(Eingegangen am 20. September 1930.)

Bei dem Versuch, das Bariumsalz des Methyl-hydroperoxyds durch Eindunsten seiner wäßrigen Lösung zu erhalten, wurde das Peroxyd vollständig zersetzt, und es hinterblieb nur Bariumformiat. Die Zersetzung war von Gasentwicklung begleitet. Das entstehende Gas erwies sich als Wasserstoff. Dieser Zerfall des Methyl-hydroperoxyds durch Alkali war bereits Gegenstand einer eingehenden Untersuchung<sup>1)</sup>, in deren Verlauf sich auch ergab, daß aus 3 Molekülen Methyl-hydroperoxyd 2 Mol. Ameisensäure, 1 Mol. Methylalkohol und 2 Atome Wasserstoff entstehen. Hierauf und auf die Tatsache, daß Zusatz von Formaldehyd zu einer starken Beschleunigung des Zerfalls, verbunden mit einer Steigerung der Wasserstoff-Ausbeute, führt, wurde das folgende Schema des alkalischen Methyl-hydroperoxyd-Zerfalls begründet:



<sup>1)</sup> A. Rieche u. F. Hitz, B. **62**, 2458 [1929].

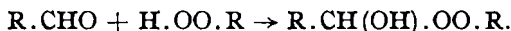
Wesentlich für die Richtigkeit dieses Schemas ist auch, daß der durch Alkali entbundene Wasserstoff kräftig reduzierend wirkt, also atomar abgespalten wird. Äthyl-hydroperoxyd zerfällt mit Formaldehyd und Alkali in demselben Sinne.

Unsere Anschauungen stehen und fallen mit der Annahme von Oxy-methyl-alkyl-peroxyden  $H.CH(OH).OO.R$  als Zwischenkörpern, welche unter dem Einfluß von Alkali aus der Oxymethyl-Gruppe unter Bildung von Ameisensäure Wasserstoff abspalten. Es wurde daher versucht, diese Oxy-dialkylperoxyde synthetisch zu gewinnen, um an den reinen Verbindungen den Zerfall durch Alkali verfolgen zu können. Dieser Versuch ist geglückt.

Die Monoxy-dialkylperoxyde sind verhältnismäßig leicht zugängliche und recht beständige Körper. Das Studium ihres alkalischen Zerfalls hat den für die Zersetzung des Methyl-hydroperoxyds angenommenen Reaktionsverlauf durchaus bestätigt.

#### Monoxy-dialkylperoxyde, $R.CH(OH).OO.R$ .

Läßt man Alkyl-hydroperoxyde auf Aldehyde in äquimolekularen Mengen unter geeigneten Bedingungen aufeinander einwirken, so addiert sich das Peroxyd acetal-artig an den Aldehyd unter Bildung von  $\alpha$ -Oxy-dialkylperoxyd:



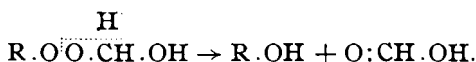
Es entstehen also peroxydische Halbacetale von Aldehyden, Oxy-dialkylperoxyde, die übrigens auch durchaus acetal-artigen Charakter besitzen. Während aber gewöhnliche Halbacetale recht zersetzlich sind, besitzen diese peroxydischen Halbacetale überraschende Beständigkeit.

Sie sind im Vakuum fast unzersetzt destillierbar, zerfallen in organischen Lösungsmitteln nicht und bleiben beim Erwärmen im siedenden Wasserbad fast unverändert. Daraus, wie auch aus der großen Beständigkeit vieler Di-oxyalkyl-peroxyde geht hervor, daß die  $R.OO$ -Gruppe am Methylen-Kohlenstoff viel fester haftet als die Alkoxy- oder Acyl-Gruppe. Nur die Kombination höherer Aldehyde mit Methyl- und Äthyl-hydroperoxyd zu einer einheitlichen Verbindung bereitet Schwierigkeiten. Hier liegt, wohl als Folge des stark unsymmetrischen Baues, ein starkes Dissoziations-Bestreben in die Ausgangskörper vor.

Oxy-dialkylperoxyde sieden zwar wesentlich höher als Dialkyl-peroxyde, doch sind auch sie ziemlich flüchtig. Ihre Dichte ist wesentlich höher, und sie sind lange nicht so explosiv wie Dialkylperoxyde. Eine gewisse Sonderstellung nimmt nur das Oxy-dimethylperoxyd ein, welches schon durch die Wirkung des Glases langsam zersetzt wird und ziemlich explosiv ist. Die höheren Oxy-dialkylperoxyde dagegen halten sich wochenlang fast unverändert und verpuffen nur schwach beim Überhitzen. In Benzol-Lösung sind Oxy-dialkylperoxyde im Gegensatz zu Dialkylperoxyden assoziiert. Das Molekulargewicht wird in Abhängigkeit von der Konzentration zu hoch gefunden.

Reduktionsmittel in wäßriger Lösung wirken auf Oxy-dialkylperoxyde etwas langsamer ein als auf Alkyl-hydroperoxyde. Weder mit Jodwasserstoff, noch mit Titantrichlorid reagiert der Peroxyd-Sauerstoff vollständig. Hier spielen sich Nebenreaktionen ab, die zu einem geringeren Wasserstoff-Verbrauch führen.

Sehr empfindlich sind die Verbindungen gegen Alkali. Aus einer Oxymethyl-Gruppe (Methylol-Gruppe)  $-\text{CH}_2\text{OH}$  wird dabei stets Wasserstoff und Ameisensäure gebildet, während andere Oxyalkyl-Gruppen keinen Wasserstoff abspalten. Auch durch Salze des zweiwertigen Eisens werden sie unter Erwärmung zersetzt. Ebenso wie bei der Spaltung durch Alkali nehmen auch hier die Peroxyde mit einer Oxymethyl-Gruppe eine Sonderstellung ein, indem diese Gruppe Ameisensäure bildet und das dabei frei werdende Wasserstoffatom zur Reduktion der anderen Molekülhälfte verbraucht wird:



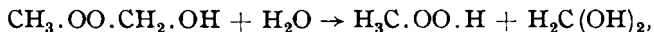
Die Verbindungen mit der alkyl-substituierten Oxymethyl-Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$  scheinen in anderer Weise zu zerfallen.

Monoxy-dimethylperoxyd,  $\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OO} \cdot \text{CH}_3$  (M 78).  
(Bearbeitet mit F. Hitz.)

Dieses einfachste Oxy-dialkylperoxyd wird erhalten, indem man äquivalente Mengen Formaldehyd und Methyl-hydroperoxyd in Form trockener, 5-proz. ätherischer Lösungen etwa einen Tag lang aufeinander einwirken läßt, den Äther abdampft und das hinterbleibende rohe Peroxyd im Vakuum fraktioniert. Hierbei ist vor allem auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten, außerdem versäume man nicht, sich mit Schutzvorrichtungen gegen die Wirkung einer Explosion zu versehen.

Oxy-dimethylperoxyd ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl, das stechend etwas nach Formaldehyd riecht. Es siedet unter 17 mm Druck bei 45° fast unzersetzt,  $d_4^{15} = 1.112$ ,  $n_{\text{D}}^{15} = 1.3983$ , Es ist mischbar mit Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser<sup>2)</sup>, mäßig in Benzol und Petroläther. Auf die Haut gebracht, verursacht das Peroxyd eine Entzündung, auch greift es organische Stoffe wie Kork, besonders aber Kautschuk an. Beim Erhitzen verpufft der Körper.

Aus angesäuertes Jodkalium-Lösung wird langsamer Jod freigemacht als durch Methyl-hydroperoxyd. Dieser Reduktion geht wahrscheinlich eine hydrolytische Spaltung voraus:



so daß schließlich wie beim Methyl-hydroperoxyd 80% des aktiven Sauerstoffs bei der Titration gefunden werden. Diese Spaltung findet auch schon in Wasser statt, so daß das Molekulargewicht in Wasser stets zu niedrig gefunden wird (z. B. 65 statt 78). Nach der kryoskopischen Methode in Benzol wird dagegen infolge von Assoziation ein zu hohes gefunden. Der

<sup>2)</sup> In der III. Mitteil. (B. 62, 2458, u. zw. 2468 [1929]) wurde Oxy-dimethylperoxyd bereits kurz erwähnt. Die Angaben bedürfen insofern einer Berichtigung, als ein Irrtum hinsichtlich des Siedepunktes unterlaufen ist, welcher damals ziemlich hoch angenommen wurde. Bei der ersten Beobachtung handelte es sich jedoch um einen hochsiedenden Rückstand, wie er bei der Darstellung des Oxy-dimethylperoxyds nach dem Abdestillieren des normalen Peroxyds hinterbleibt. Dieser gibt auch die Reaktionen des Oxy-dimethylperoxyds, ist jedoch explosiver und in Wasser schwer löslich. Dieses höher siedende Peroxyd muß noch untersucht werden. Die Schwerlöslichkeit in Wasser deutet darauf hin, daß die Oxygruppe irgendwie besetzt sein muß.

Siedepunkt des Körpers liegt so hoch, daß man ihn zur Analyse nicht wie andere Alkylperoxyde<sup>3)</sup> aus einem U-Rohr in das Verbrennungsrohr dunsten kann. Es wurde deshalb die Naßverbrennung nach Messinger durchgeführt.

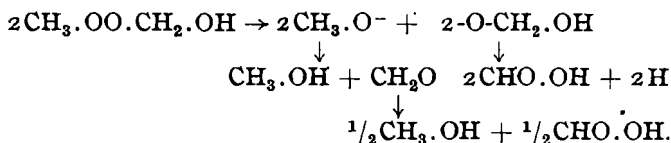
#### Zerfall mit Alkali.

Ebenso wie Platinmohr und Salze des 2-wertigen Eisens augenblicklich zur Zersetzung einer wäßrigen Lösung des Oxy-dimethylperoxyds führen, ist es empfindlich gegen Alkali. Es zerfällt schon langsam beim Stehen in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas, was an einer ständigen leichten Gasentwicklung erkenntlich ist. Sehr rasch unter Aufschäumen und heftiger Erwärmung verläuft der Zerfall, wenn man zu einer etwa 50-proz. wäßrigen Lösung des Peroxyds starke Kalilauge gibt. Als Zerfallsprodukte treten dabei auf: Wasserstoff, Methylalkohol und Ameisensäure, also dieselben Produkte, die beim Zerfall des Methylhydroperoxyds mit Alkali gefunden wurden. Die quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte ergab, daß 2 Mol. Oxy-dimethylperoxyd liefern: 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Ameisensäure, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Methylalkohol unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff.

#### Zerfall von Oxy-dimethylperoxyd mit Alkali.

mg CH <sub>3</sub> .OO.CH <sub>2</sub> .OH	H <sub>2</sub> gef.	vom ber. H <sub>2</sub>	gef. CHO.OH	vom ber. CHO.OH	gef. CH <sub>3</sub> .OH	vom ber. CH <sub>3</sub> .OH
512	5.2	81 %	356	95 %	—	—
425	—	—	271	88 %	112	86 %
274	—	—	175	87 %	88	97 %

Diesen Mengenverhältnissen wird das folgende Zerfalls-Schema am besten gerecht:



Dieses deckt sich aber völlig mit dem für Methylhydroperoxyd gegebenen. Nur setzt die Reaktion, da schon fertiges Oxy-dialkylperoxyd vorliegt, in Gleichung C (S. 2642) ein und geht wie dort über D weiter mit dem einzigen Unterschied, daß der hier gebildete Formaldehyd nicht wieder mit CH<sub>3</sub>.OO.H in Reaktion treten kann, sondern nach Cannizzaro Methylalkohol und Ameisensäure bildet. Von besonderer Bedeutung ist es dabei, daß auch hier der Wasserstoff atomar abgespalten wird, also z. B. Methylenblau entfärbt.

Damit ist also der für den alkalischen Zerfall des Methylhydroperoxyds angenommene Reaktionsverlauf bewiesen. Einen weiteren Beweis hierfür bildet die Zersetzung des Oxymethyl-äthylperoxyds durch Alkali.

<sup>3)</sup> A. Rieche, B. 61, 951 [1928].

Oxymethyl-äthyl-peroxyd,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{OO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (M 92).

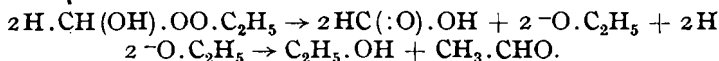
Dieses am später beschriebenen Oxyäthyl-methyl-peroxyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{OO}\cdot\text{CH}_3$ , isomere Verbindung wird erhalten aus äquivalenten Mengen von Äthyl-hydroperoxyd und Formaldehyd durch Einwirkung aufeinander in ätherischer Lösung.

Oxymethyl-äthyl-peroxyd siedet bei 46–48°, 13 mm, und ist ein dünnflüssiges Öl, das äther-artig riecht, jedoch etwas stechend:  $d_4^{16} = 1.045$ ,  $n_D^{16}\text{Na} = 1.4043$ . Es ist mischbar mit Äther und Alkohol, leicht löslich in Benzol und Wasser. In Wasser zersetzt es sich jedoch unter schwacher Gasentwicklung. Beim Überhitzen im Reagensglas verpufft es nur schwach. Es kann wie jede Flüssigkeit bei einiger Vorsicht zur Elementaranalyse verbrannt werden. Es äußert nur schwache Oxydationswirkungen. Sogar mit Titantrichlorid in wäßriger Lösung konnten nur etwa 50% des Peroxyd-Sauerstoffs erfaßt werden, der Rest geht durch anderweitige Zersetzung verloren.

#### Zerfall mit Alkali.

Beim Zerfall des Methyl-hydroperoxyds wurde behauptet, daß der Methylalkohol aus der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Hälfte des nach B (S. 2642) gebildeten Oxy-dimethylperoxyds stamme und nicht etwa aus der Zersetzung intermediär gebildeten Formaldehyds. Als Beweis hierfür wurde bereits der Zerfall des Äthyl-hydroperoxyds mit Formaldehyd und Alkali herangezogen<sup>4)</sup>. Im folgenden wird gezeigt, daß Oxymethyl-äthyl-peroxyd durch Alkali in demselben Sinne zerfällt wie Oxy-dimethylperoxyd.

Beim Zusatz von konz. Alkalilauge zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Oxymethyl-äthyl-peroxyd tritt unter heftiger Erwärmung sofort stürmische Wasserstoff-Entwicklung ein. Der entbundene Wasserstoff ist atomar und besitzt ein höheres Reduktionspotential als der aus Oxy-dimethylperoxyd entbundene, indem er nicht nur Methylenblau entfärbt, sondern auch Binaphthylendioxydchinon<sup>5)</sup> glatt verküpt. Beim alkalischen Zerfall tritt Braunfärbung durch verharzenden Acetaldehyd auf. In der Hauptsache spielen sich folgende Reaktionen ab, die durch die entstehenden Mengen an Zerfallsprodukten hinreichend bestätigt werden:



Die gefundenen Mengen an Wasserstoff, Ameisensäure und Alkohol stimmen mit den berechneten nicht gut überein. Es spielen sich Nebenreaktionen ab, die zu einer Verminderung der Wasserstoffmenge führen, welcher wahrscheinlich für irgendeine Hydrierung teilweise verbraucht wird.

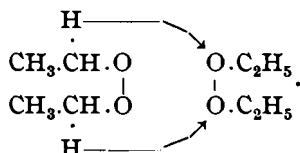
#### Katalytische Zersetzung durch zweiwertiges Eisen.

Wenn man zu einer wäßrigen Lösung von Oxymethyl-äthyl-peroxyd einige Tropfen einer verd. Ferrosulfat-Lösung fügt, erwärmt sich die Lösung, und der stechende Geruch des Peroxyds verschwindet. In kurzer Zeit wird so das ganze Peroxyd zerlegt. Diese Reaktion erinnert an die von

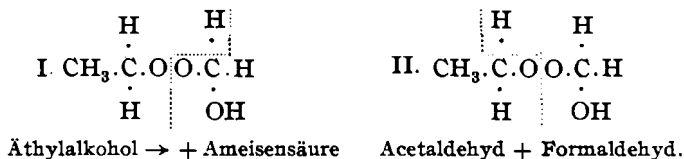
<sup>4)</sup> B. 62, 2464 [1929].

<sup>5)</sup> Über diesen Küpenfarbstoff siehe: Pummerer, Prell u. Rieche, Ztschr. angew. Chem. 43, 628 [1930].

Wieland und Chrometzka<sup>6)</sup> beobachtete katalytische Spaltung des Diäthylperoxyds durch Ferrosalz in Acetaldehyd und Äthylalkohol. Diese Spaltung ist nach Wieland als eine intermolekulare Dehydrierung aufzufassen, die, wie bei dem bekannten Zerfall des Hydroperoxyds, zwischen zwei Molekülen verläuft, in der Weise, daß 1 Mol. Diäthylperoxyd unter Bildung von 2 Mol. Acetaldehyd zwei Wasserstoffatome abspaltet, welche ein weiteres Molekül Peroxyd zu Alkohol hydrieren:



Während die Reaktion beim Diäthylperoxyd nur in einer Richtung, eben unter Bildung von Acetaldehyd und Alkohol, verlaufen kann, bestehen für Oxymethyl-äthyl-peroxyd grundsätzlich zwei verschiedene Zerfalls-Möglichkeiten:



Wie zu erwarten ist, verläuft die Spaltung ausschließlich nach I, da diese zu den energie-ärmsten Verbindungen Äthylalkohol und Ameisensäure führt. Die Aufarbeitung der zersetzten Lösung ergab, daß etwa gleiche Teile davon entstehen.

Da durch Alkali aus Oxymethyl-äthyl-peroxyd ein Wasserstoffatom abgespalten wird, ist anzunehmen, daß auch hier bei der Eisen-Katalyse die Disproportionierung innerhalb eines Moleküls, also intramolekular und nicht wie beim Diäthylperoxyd zwischen zwei Molekülen erfolgt. Es erfolgt also zunächst eine Dehydrierung des Oxymethyl-Teiles des Moleküls, und sodann findet die Übertragung des losgelösten Wasserstoffatoms auf das Peroxyd-Sauerstoffatom der anderen Molekülhälfte statt. Der Katalysator hat also zwei Funktionen zu erfüllen. Die Wasserstoff-Abspaltung erfolgt durch Alkali auch, nicht jedoch die Übertragung dieses Wasserstoffs auf das Molekül selbst, diese wird nur durch Katalysatoren bewerkstelligt. Bei der Katalyse wird übrigens nur ein sehr kleiner Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz oxydiert.

$\alpha$ -Oxyäthyl-methyl-peroxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OO} \cdot \text{CH}_3$  (M 92).  
(Bearbeitet mit F. Hitz.)

Dieses Peroxyd wird in der früher erwähnten Weise aus Methyl-hydroperoxyd und Acetaldehyd gewonnen. Es ist ein schwach stechend riechendes, dünnflüssiges Öl, das mit Alkohol und Äther mischbar und in Benzol leicht löslich ist. In Wasser ist es schwerer löslich als die Peroxyde mit Oxymethyl-Gruppe. In Heptan und Petroläther ist es ziemlich schwer

<sup>6)</sup> B. 68, 1028 [1930].

löslich. Es siedet unter 22 mm Druck zwischen  $29^{\circ}$  und  $31^{\circ}$ ,  $d_4^{16} = 1.029$ ,  $n_{D}^{15} = 1.3930$ . Beim Erhitzen über der Flamme verpufft es nur ganz schwach, es ist überhaupt recht beständig.

Mit Alkalilaugen zerfällt Oxyäthyl-methyl-peroxyd sofort unter Braunfärbung der Lösung ohne Gasentwicklung. Hierbei entsteht Acetaldehyd neben Äthylalkohol, sowie auch etwas Methylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure. Das Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte schwankt, so daß daraus auf einen bestimmten Reaktionsverlauf nicht geschlossen werden kann. Wasserstoff wird also nur aus Oxy-alkylperoxyden mit Oxy-methyl-Gruppe gebildet.

$\alpha$ -Oxy-diäthylperoxyd,  $\text{CH}_3\text{.CH(OH).OO.C}_2\text{H}_5$  (M 106.1).

Diese Verbindung wird aus Äthyl-hydroperoxyd und Acetaldehyd erhalten. Es ist ein ziemlich flüchtiges, dünnflüssiges Öl, das schwach aldehydisch riecht. Es ist mischbar mit Äther, Alkohol und Eisessig, spielend löslich in Benzol, leicht in Petroläther und ziemlich leicht löslich in Wasser, in letzterem unter Zersetzung. Es siedet zwischen  $50^{\circ}$  und  $52^{\circ}$  bei 65 mm unter schwacher Zersetzung,  $d_4^{20.7} = 0.9902$ ,  $n_{D}^{20.7} = 1.3964$ . Wohl infolge einer geringen Beimengung an Essigsäure reagiert es stets etwas sauer.

Aus wäßriger HJ-Lösung macht die Verbindung fast ebenso rasch Jod frei wie Äthyl-hydroperoxyd. Beim Überhitzen zersetzt es sich lebhaft. Auf einem Uhrglas entzündet, brennt es ruhig ab mit bläulicher Flamme. In Wasser zerfällt Oxy-diäthylperoxyd zu einem großen Teil in die Ausgangskörper.

Bei der Einwirkung von Ferrosulfat erfolgt augenblicklich unter Erwärmung und Braunfärbung Zerfall. Diese Reaktion verläuft anders als die katalytische Spaltung der Oxy-dialkylperoxyde mit Oxymethyl-Gruppe. Man sollte auch hier erwarten, daß die eine Molekülhälfte zu Essigsäure dehydriert wird. Es entsteht aber wesentlich weniger Essigsäure. Auch ist hier im Gegensatz zum katalytischen Zerfall des Oxymethyl-äthylperoxyds bis zur vollständigen Zersetzung eine größere Katalysator-Menge erforderlich, außerdem fällt dieser während der Reaktion der Oxydation zu Ferrisalz anheim.

In der Gruppe  $\text{CH}_3\text{.CH(OH)-}$  wird ein Wasserstoffatom nicht so leicht aktiviert wie in der Oxymethyl-Gruppe  $-\text{CH}_2\text{.OH}$ , welche leicht in Ameisensäure übergeht. Das kommt ja auch in dem vollständig verschiedenen Verhalten der beiden Gruppierungen gegen Alkali zum Ausdruck.

$\alpha$ -Oxypropyl-äthyl-peroxyd,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CH(OH).OO.C}_2\text{H}_5$  (M 120.1).

In der üblichen Weise läßt sich auch Propionaldehyd mit Äthyl-hydroperoxyd kombinieren. Man erhält das Oxypropyl-äthyl-peroxyd als dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch nach Propionaldehyd, das bei  $50-52^{\circ}$  unter 50 mm bei geringer Zersetzung siedet,  $d_4^{21.4} = 0.974$ ,  $n_{D}^{21.4} = 1.4021$ . In seinen Löslichkeits-Eigenschaften, Oxydations-Wirkungen und seinem Verhalten gegen Wasser und Erhitzen ähnelt es dem Oxy-diäthylperoxyd vollständig.

#### Höhere Oxy-dialkylperoxyde.

Bei der Einwirkung von Methyl-hydroperoxyd auf höhere Aldehyde entstehen Öle, die neben den höheren Oxy-dialkylperoxyden die Kompo-

nenten im Gemisch enthalten. Hier war es bisher noch nicht möglich, einheitliche Verbindungen zu erhalten, da, wohl infolge des stark unsymmetrischen Baues, nur ein geringes Bestreben des Peroxyds zur Anlagerung an den Aldehyd besteht.

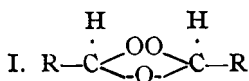
Leichter als an Methylhydroperoxyd lassen sich höhere Aldehyde an Äthylhydroperoxyd anlagern. So kann man aus Äthylhydroperoxyd und Heptylaldehyd  $\alpha$ -Oxyheptyl-äthylperoxyd,  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot C_2H_5$ , als hochsiedendes Öl erhalten, das nur noch schwach den charakteristischen Geruch des Aldehyds besitzt. Dieses ist zunächst unlöslich in Wasser, wird jedoch davon bald hydrolysiert.

Molekularrefraktion und -dispersion der Oxy-dialkylperoxyde<sup>7)</sup>.

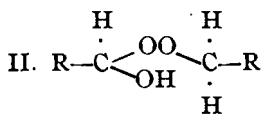
In der dritten und vierten Mitteilung wurden bereits die Werte für die Molekularrefraktion und -dispersion der Alkylperoxyde angegeben. Auch wurden die Oktett-Refraktionen der Peroxyd-Gruppe nach Fajans und Knorr berechnet, wobei sich für Refraktion und Absorption gewisse Übereinstimmungen in ihrer Abhängigkeit von der Substitution für Aldehyde, Ketone und Peroxyde ergaben<sup>8)</sup>. Daraus konnten auch bestimmte Schlüsse auf die Valenz-Betätigung der Peroxyd-Gruppe gezogen werden. Auch bei den Oxy-dialkylperoxyden ließen sich die Wirkungen der Substitution auf Absorption und Refraktion in ähnlicher Weise verfolgen, worüber gelegentlich berichtet werden wird. Hier seien nur die Refraktionsdaten angeführt, die sich gut in die Reihe der übrigen Peroxyde einfügen (s. Tabelle auf S. 2650/I).

Die Refraktion der Peroxyd-Gruppe ist etwas abhängig von den Substituenten, ähnlich wie die der C:O-Gruppe. Die Oktett-Refraktion der Peroxyd-Gruppe nahm, wie bereits früher ausgeführt wurde, beim stufenweisen Ersatz von H-Kernen des Hydroperoxyds durch C-Rümpfe ab: Verfestigung im Sinne von Fajans und Knorr<sup>9)</sup> (Dimethylperoxyd  $\rightarrow$  größte Verfestigung). Beim Ersatz von H im Dimethylperoxyd durch weitere Alkylreste (Dimethylperoxyd  $\rightarrow$  Diäthylperoxyd) nimmt die Oktett-Refraktion wieder zu, entsprechend weiterer Auflockerung der Elektronen-Hülle. Es zeigt sich nun, daß die Einführung einer Oxygruppe in ein  $\alpha$ -C-Oktett, wie aus den Werten der Oxy-dialkylperoxyde im Vergleich zu den Dialkylperoxyden hervorgeht, nur einen geringen Einfluß auf die Oktett-Refraktion der Peroxyd-Gruppe ausübt. Hier ist sogar eine kleine Abnahme der Oktett-Refraktion zu beobachten, wenn die Oxy-Gruppe sich in einer Äthyl-Gruppe befindet (siehe Oxyäthylmethyl- und Oxydiäthylperoxyd). Das Peroxyd-Oktett muß also hier weiter verfestigt sein als beim Dimethylperoxyd selbst.

Die Untersuchung der Oxy-dialkylperoxyde ist im Hinblick auf die Ozonide, deren Konstitution noch nicht absolut sicher bewiesen ist, von Wichtigkeit<sup>10)</sup>. Nach den Anschauungen Staudingers<sup>11)</sup> ist den beständigen „Isozoniden“ die Konstitution I zuzuschreiben. Wenn diese richtig ist, müssen die Ozonide den Oxy-dialkylperoxyden (II) in ihren



„Isozonid“



Oxy-dialkylperoxyd

<sup>7)</sup> Teilweise gemeinsam mit H. Sauthoff.

<sup>8)</sup> E. Lederle u. A. Rieche, B. **62**, 2573 [1929].

<sup>9)</sup> B. **59**, 249 [1926].

<sup>10)</sup> vergl. dazu A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. **42**, 136 [1929], **43**, 628 [1930], ferner die demnächst erscheinende zusammenfassende Darstellung: „Alkylperoxyde und Ozonide“, Steinkopff, Dresden.

<sup>11)</sup> B. **58**, 1088 [1925].



Brechungsexponenten, Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion,

	Tem.	Dichte	$n_{NaD}$
$CH_3.OO.H$ .....	15°	—	—
$CH_3.OO.CH_3$ <sup>12)</sup> .....	0°	—	—
$C_2H_5.OO.C_2H_5$ <sup>12)</sup> .....	17°	—	—
$CH_2(OH).OO.CH_3$ <sup>13)</sup> .....	15°	1.112	1.39827
$CH_2(OH).OO.C_2H_5$ <sup>13)</sup> .....	16°	1.0453	1.40435
$CH_3.CH(OH).OO.CH_3$ <sup>13)</sup> .....	15°	1.029	1.39301
$CH_3.CH(OH).OO.C_2H_5$ <sup>13)</sup> .....	20.7°	0.9902	1.39643

chemischen und physikalischen, insbesondere optischen Eigenschaften nahe stehen. Die eingehende vergleichende Untersuchung von Peroxyden und Ozoniden hat die vermutete weitgehende Übereinstimmung zwischen beiden Körperklassen bestätigt, worüber demnächst ausführlich berichtet werden wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Oxy-dimethylperoxyd.

11 g mindestens 80-proz. Methyl-hydroperoxyd<sup>14)</sup> werden in ungefähr 50 ccm trockenem Äther gelöst und mit 100 ccm einer etwa 5-proz. trocknen Lösung von Formaldehyd versetzt. Die Formaldehyd-Lösung bereitet man sich durch Schütteln von 40-proz. Formalin mit dem doppelten Volumen Äther und Trocknen mit Natriumsulfat. Nach eintägigem Stehen destilliert man den Äther im Vakuum bei Zimmer-Temperatur ab. Das hinterbleibende rohe Peroxyd wird aus dem Wasserbad im Vakuum mehrmals fraktioniert, unter Ausschluß von Feuchtigkeit, Verwendung einer dickwandigen, rundgeschmolzenen Capillare und Zusatz von etwas geglühtem Natriumsulfat. Sdp. 45° bei 17 mm. Um große Verluste zu vermeiden, ist es nötig, die Vorlagen mit Kältemischung zu kühlen.

Analyse durch Naßverbrennung: Es wurde nach der üblichen Messingerschen Methode verfahren. Zur Sicherheit schalteten wir hinter den Kolben, in welchem oxydiert wurde, noch ein kurzes, mit Kupferoxyd gefülltes, glühendes Verbrennungsrohr.

0.1892, 0.3496 g Sbst.: 0.2158, 0.3898 g  $CO_2$ .

$C_2H_6O_3$ . Ber. C 30.76. Gef. C 31.11, 30.42.

Molekulargewicht (kryoskopisch): 1. In Benzol. 0.1739 g Sbst. in 12.65 g Benzol:  $\Delta = 0.670^\circ$ . Mol.-Gew. gef. 104.7, C = 0.176 Mol. im Liter. — 0.2716 g Sbst. in 12.65 g Benzol:  $\Delta = 0.920^\circ$ , Mol.-Gew. gef. 119, C = 0.275 Mol. im Liter.

$C_2H_6O_3$ . Mol.-Gew. ber. 78.0.

2. In Wasser. 0.2046 g Sbst. in 15.99 g Wasser:  $\Delta = 0.365^\circ$ , Mol.-Gew. gef. 65.2.

Oxydationswert gegen Jodwasserstoff: 2 g Jodkalium wurden in etwa 200 ccm Wasser gelöst, 30 ccm 30-proz. Schwefelsäure hinzugefügt, die mit Wasser verdünnte Substanz hinzugegeben und das ausgeschiedene Jod nach 10 Stdn. titriert:

0.1246 g Sbst. verbr. (unter Berücksichtigung einer Null-Bestimmung) 26.28 ccm  $n_{10}^{10}$ -Thiosulfat-Lösung, entspr. 82.3% des ber. aktiven Sauerstoffs.

<sup>12)</sup> Berechnung erfolgte unter Verwendung der Atomrefraktionen für 2 Äther-Sauerstoffatome.

<sup>13)</sup> Berechnung erfolgte unter Verwendung der Werte für 2 Äther- und 1 Hydroxyl-Sauerstoffatom. <sup>14)</sup> Dargestellt und gereinigt nach B. 62, 2469 [1929].

sowie Oktett-Refraktionen der —OO—Gruppe bei Oxy-dialkylperoxyden.

$n_{H\alpha}$	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$	MR Exalt.	MD $\beta$ - $\alpha$ Exalt.	MD $\gamma$ - $\alpha$ Exalt.	Oktett-Refr. d.-OO-Grupp.
—	—	— <sup>15)</sup>	0.64	0.022	0.049	5.63
—	—	— <sup>16)</sup>	0.68	0.023	0.052	5.18
—	—	— <sup>16)</sup>	0.78	0.029	0.061	5.28
1.39619	1.40279	1.40671	0.70	0.030	0.058	5.20
1.40228	1.40911	1.41294	0.69	0.032	0.051	5.19
1.39107	1.39756	1.40132	0.49	0.024	0.043	4.99
1.39444	1.40100	1.40473	0.28	0.018	0.029	4.78

Zerfall mit Alkali: Zur Ermittlung der Gasmenge befand sich die Substanz in einem kleinen Schwertkölbchen, das mit einer Gasbürette verbunden war. Im Schwertansatz befand sich die Kalilauge, die durch Neigen des Kolbens zur Substanz gelangte. Zwecks Gasanalyse wurde eine Zersetzung unter Kohlensäure mit vorgeschaltetem Azotometer vorgenommen. Der alkalische Zersetzungs-Rückstand wurde zur Entfernung des Methylalkohols in einer Schale unter Wasser-Zusatz mehrmals zur Trockne verdampft. Im Rückstand wurde die Ameisensäure mit Permanganat oder auch durch Übertreiben mit Phosphorsäure und Titration des Destillats mit Natronlauge bestimmt. Zur Bestimmung des Methylalkohols wurde die Zersetzung am Rückflußkühler vorgenommen. Die alkalische Lösung wurde dann bis auf mindestens  $\frac{1}{4}$  abdestilliert und im Destillat der Methylalkohol mit alkalischer Permanganat-Lösung bestimmt.

#### Darstellung von Oxymethyl-äthyl-peroxyd.

10 g Äthyl-hydroperoxyd<sup>17)</sup> werden mit 120 ccm einer trocknen 5-proz. Lösung von Formaldehyd in Äther übergossen. Nach eintägigem Stehen wird der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand unter guter Kühlung der Vorlagen aus einem etwa 65° warmem Wasserbade im Vakuum fraktioniert. Sdp. 46—48° bei 13 mm.

Analyse: Die Substanz ist so wenig explosiv, daß sie bei vorsichtigem Erwärmen nach der Preglschen Mikro-Methode auf der Capillare verbrannt werden konnte.

5.691 mg Sbst.: 8.123 mg CO<sub>2</sub>, 4.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 39.14, H 8.76. Gef. C 38.94, H 8.86.

Oxydationswert gegen Titantrichlorid: Das mit Wasser verdünnte Peroxyd wurde unter Schütteln in die mit Kohlensäure überschichtete Titanlösung eintropfen gelassen und das unverbrauchte Titantrichlorid nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Eisenschlorid zurücktitriert.

0.0292 g Peroxyd: 16.2 ccm  $n_{10}$ -TiCl<sub>3</sub> vorgelegt,  
13.0 „ „ -FeCl<sub>3</sub> zurück,  
3.2 ccm „ -TiCl<sub>3</sub> verbraucht  
entspr. 2.5 mg akt. Sauerstoff = 50%.

Zerfall des Oxymethyl-äthyl-peroxyds. 1. Durch Alkali: Zur Bestimmung der Gasmenge wurde wie beim Oxy-dimethylperoxyd verfahren. Die Ameisensäure wurde im alkalischen Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols ebenfalls wie dort bestimmt. Im Destillat wurde der Äthylalkohol mit kalter verd. Chrom/Schwefelsäure in Essigsäure übergeführt und diese, nachdem zuerst alkalisch gemacht worden war, mit Phosphorsäure überdestilliert und titriert.

<sup>15)</sup> siehe B. 62, 2461 [1929]. <sup>16)</sup> siehe B. 62, 221 u. 225 [1929].

<sup>17)</sup> Dargestellt nach B. 62, 223 und 2473 [1929].

2. Durch Ferrosulfat: 0.30 g Substanz wurden in einigen ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer Ferrosulfat-Lösung versetzt. Sofort trat heftige Erwärmung auf, die von Gasentwicklung begleitet wurde. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde mit Phosphorsäure destilliert, das Destillat zur Entfernung des Alkohols nach Zusatz von Alkali mehrmals zur Trockne verdampft und im Rückstand die Ameisensäure bestimmt. Gef. 130 mg, ber. 150.

Ein anderer Teil wurde alkalisch destilliert und im Destillat der Alkohol als Essigsäure bestimmt. Gef. 170 mg, ber. 150 mg.

#### $\alpha$ -Oxyäthyl-methyl-peroxyd.

Durch Lösen von käufli. 80-proz. Acetaldehyd in Äther und Trocknen der Lösung mit viel Natriumsulfat stellt man sich eine Lösung von 6 g Acetaldehyd in etwa 100 ccm Äther her und fügt 9 g etwa 80-proz. Methylhydroperoxyd hinzu. Oder man verwendet 6 g frisch destillierten, reinen Acetaldehyd. Nach eintägigem Stehen wird der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus dem Wasserbad im Vakuum unter Kühlung mit Kältemischung und Zusatz von etwas Natriumsulfat fraktioniert, Sdp. 25—27° bei 17 mm.

0.2420 g Sbst.: 0.3484 g CO<sub>2</sub> (Naßverbrennung). — C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 39.02. Gef. C 39.10.

0.1614 g Sbst. in 10.72 g Benzol:  $\Delta = 0.738^\circ$ , Mol.-Gew. gef. 104.1, C = 0.163 Mol. im Liter. — 0.2800 g Sbst. in 10.72 g Benzol:  $\Delta = 1.165^\circ$ , Mol.-Gew. gef. 114.3, C = 0.284 Mol. im Liter.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Mol.-Gew. ber. 92.

#### $\alpha$ -Oxy-diäthylperoxyd.

Man stellt sich, wie eben beschrieben, eine trockne ätherische Lösung von Acetaldehyd her, die 7 g Aldehyd in etwa 100 ccm Äther enthält, und löst darin 10 g Äthylhydroperoxyd. Nach eintägigem Stehen wird der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand wie üblich der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 48° und 52° bei 65 mm und einer Wasserbad-Temperatur von 65—70° geht ziemlich reines Peroxyd über. Bei dieser Temperatur findet schon etwas Dissoziation in die Ausgangskörper statt, was sich durch Destillation unter noch niedrigerem Druck vermeiden läßt.

4.327 mg Sbst.: 7.268 mg CO<sub>2</sub>, 3.720 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 45.29, H 9.51. Gef. C 45.84, H 9.63.

#### $\alpha$ -Oxypropyl-äthyl-peroxyd.

10 g Äthylhydroperoxyd werden in etwa 50 ccm absol. Äther gelöst und mit 10 g käuflichem Propionaldehyd versetzt. Die Aufarbeitung geschieht in der üblichen Weise. Das Peroxyd destilliert zwischen 50° und 52° bei 50 mm, Badtemperatur 75—80°. Die Substanz scheint bei dieser Temperatur schon zum Teil dissoziiert zu sein, so daß sich auch bei wiederholter Destillation kein ganz reines Produkt erhalten läßt. Die niedriger siedenden Anteile enthalten überschüssigen Propionaldehyd, die höher siedenden Äthylhydroperoxyd. Durch Destillation bei wesentlich geringeren Drucken erhält man ein reineres Produkt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.