

375. Alfred Rieche: Über Oxyalkyl-hydroperoxyde. (VII. Mitteil. über Alkylperoxyde.)

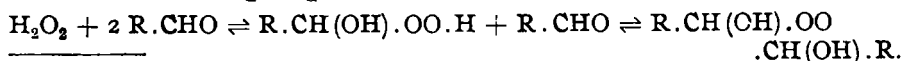
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Bei der Einwirkung von 2 Mol. eines Aldehydes auf 1 Mol. Hydroperoxyd entstehen ganz allgemein als halbacetal-artige Anlagerungsverbindungen Bis- $[\alpha\text{-oxy-alkyl}]$ -peroxyde, $R\cdot CH(OH)\cdot OO\cdot CH(OH)\cdot R$. Die Bildung dieser verhältnismäßig beständigen Verbindungen macht es auch verständlich, daß Aldehyde nur langsam durch Hydroperoxyd oxydiert werden. Auch Alkyl-hydroperoxyde, $R\cdot OO\cdot H$, bilden mit Aldehyden peroxydische Halbacetale, $R\cdot OO\cdot CH(OH)R^1$. Dagegen sind Verbindungen zwischen Aldehyden und Hydroperoxyd in äquimolekularem Verhältnis bisher noch nicht gewonnen worden²⁾. Hier wäre die Bildung von $[\alpha\text{-Oxy-alkyl}]$ -hydroperoxyden zu erwarten: $R\cdot CHO + H_2O_2 \rightarrow R\cdot CH(OH)\cdot OO\cdot H$. Diese Oxyalkyl-hydroperoxyde wären also aufzufassen als die ersten Anlagerungsprodukte von Aldehyden an Hydroperoxyd, denen vielleicht als Zwischenprodukten für den Ablauf biologischer Oxydationen eine gewisse Rolle zukommt; denn Hydroperoxyd und Aldehyde befinden sich — wenigstens vorübergehend — in lebenden Zellen, und deshalb ist auch mit dem Auftreten ihrer Kondensationsprodukte zu rechnen.

Außer der Bildung von Oxyalkyl-hydroperoxyden durch halbseitige Anlagerung von Aldehyden an Hydroperoxyd wäre aber auch noch eine andere Entstehungsweise, die von Wieland³⁾ kürzlich diskutiert wurde, denkbar. Oxyalkyl-hydroperoxyde könnten nämlich auch durch Einwirkung von Sauerstoff auf Alkohole entstehen: $R\cdot CH_2\cdot OH + O_2 \rightarrow R\cdot CH(OH)\cdot OO\cdot H$. So käme bei der biologischen Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure durch Essig-Bakterien das vorübergehende Auftreten von Oxyäthyl-hydroperoxyd in Frage: $CH_3\cdot CH(OH)\cdot OO\cdot H$. Das Verhalten der nunmehr von uns aus Aldehyden und Hydroperoxyd gewonnenen Oxyalkyl-hydroperoxyde rechtfertigt diese Anschauung durchaus; denn sie gehen unter Abspaltung von Wasser verhältnismäßig leicht in Säuren über. Aus Oxyäthyl-hydroperoxyd entsteht unter dem Einfluß von Ferrosulfat unter Wärmeentwicklung Essigsäure. N. A. Milas⁴⁾ erwähnt, daß er bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Alkohole Peroxyde bekommen habe. Nähere Angaben über ihre Eigenschaften veröffentlichte er bisher noch nicht.

Da in einer Mischung von Aldehyd und Hydroperoxyd folgende Gleichgewichte vorliegen, so ist es nicht zu verwundern, daß man beim Zusammenfügen von je 1 Mol. Aldehyd und Hydroperoxyd nicht immer zu einem einheitlichen Produkt gelangt:



¹⁾ A. Rieche, B. 68, 2642 [1930].

²⁾ Nur Baeyer u. Villiger, B. 33, 2482 [1900], erhielten ein Oxyalkyl-hydroperoxyd aus Chloral und Hydroperoxyd: $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot OO\cdot H$; Wieland u. Winkler, A. 431, 315, nehmen an, daß die Bildung von Äthylidenperoxyd aus Bis-oxyäthylperoxyd über $[\alpha\text{-Oxy-äthyl}]$ -hydroperoxyd erfolgt.

³⁾ II. Pedler Lecture, London, Ztschr. angew. Chem. 44, 580 [1931].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 223 [1931].

Die stabile Stufe ist aber das Bis-oxyalkyl-peroxyd, welches im allgemeinen, ganz besonders aber in wäßriger Lösung angestrebt wird. Wesentlich günstiger mit Bezug auf die Bildung von Oxyalkyl-hydroperoxyden sind die Verhältnisse in ätherischer Lösung, sodaß es unter geeigneten Versuchs-Bedingungen gelingt, aus der Äther-Lösung reine Oxyalkyl-hydroperoxyde zu isolieren. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Gewinnung reiner Monoverbindungen der niedrigen Aldehyde. Oxyalkyl-hydroperoxyde höherer Aldehyde sind leichter zu erhalten, da sie kristallisieren.

Der einfachste Vertreter wäre das Oxymethyl-hydroperoxyd, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OO}\cdot\text{H}$, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde. Es tritt aber nach der Anschauung H. Wielands als Produkt halbseitiger Hydrolyse von Bis-oxymethyl-peroxyd oder im ersten Augenblick des Zusammenfügens von Formaldehyd und Hydroperoxyd auf⁵⁾. Wir sind gegenwärtig mit Versuchen zur Reindarstellung des Oxymethyl-hydroperoxyds beschäftigt.

[α -Oxy-äthyl]-hydroperoxyd (mitbearbeitet von Richard Meister).

Oxyäthyl-hydroperoxyd wurde bisher noch nicht gewonnen. Nach Ansicht verschiedener Autoren soll es aber das Autoxydationsprodukt des Diäthyläthers sein⁶⁾. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es neben anderen Peroxyden im autoxydierten Äther vorhanden ist, doch stimmen die Eigenschaften des in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Oxyäthyl-hydroperoxydes mit denen des „Äther-peroxyds“ keineswegs überein.

Durch Zusammenfügen äquimolekularer Mengen von Hydroperoxyd und reinem Acetaldehyd in Äther, mehrtägiges Stehen lassen im Eisschrank und möglichst rasches Abtreiben des Äthers aus einem Kolben mit Capillare bei Zimmer-Temperatur erhält man die Verbindung als fast geruchloses Öl von der Konsistenz flüssigen Paraffins. Im Reagensglas über der Flamme erhitzt, siedet es auf und zersetzt sich fast unhörbar unter Bildung von weißen, sauren Nebeln.

Dichte	$n\text{-Na}_D$	$n\text{-H}_\alpha$	$n\text{-H}_\beta$	$n\text{-H}_\gamma$	MR_D ber.	MR_D ger.	Exaltat.
1.160	1.4237	1.4217	1.4306	1.4345	16.25	17.16	0.91

MR wurde ber. unter Verwend. d. Atomrefrakt. von 2 Äther-O und 1 Hydroxyl-O. Normale Exaltat. für —OO— in Alkylperoxyden 0.5—0.7.

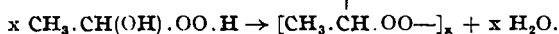
Oxyäthyl-hydroperoxyd wirkt auf die Haut ähnlich ätzend wie konz. Wasserstoffsperoxyd. Molekulargewichts-Bestimmungen in Dioxan ergaben 77 und 81, berechnet ist 78, woraus hervorgeht, daß der gesamte Acetaldehyd an H_2O_2 gebunden ist; denn sonst hätte ein kleineres Molgew. gefunden werden müssen. Die Analyse des besten Produktes ergab 1% Kohlenstoff zuviel, was auf einen geringen Gehalt von Bis-oxyäthyl-peroxyd hindeutet.

Die analytischen und sonstigen Daten beweisen aber noch nicht ganz sicher, daß das Öl tatsächlich nur aus Oxyäthyl-hydroperoxyd besteht. Es könnte nämlich daneben auch noch ein Gemisch von Bis-oxyäthyl-peroxyd und Hydroperoxyd vorliegen. Man kann jedoch mit Rücksicht auf die Tatsache, daß höhere Aldehyde mit 1 Mol H_2O_2 in Äther fast nur Oxyalkyl-hydroperoxyde bilden, auch beim Acet-

⁵⁾ Wieland u. Wiegler, A. 481, 301, 310 [1913].

⁶⁾ Eine zusammenfassende Darstellung über die Frage der Äther-Autoxydation erscheint demnächst in der Ztschr. angew. Chem.

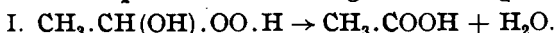
aldehyd mit dem nahezu alleinigen Vorliegen von Oxyäthyl-hydroperoxyd rechnen. Besonders wahrscheinlich gemacht wird dies auch durch das nachfolgend beschriebene Verhalten gegen Ferrosulfat in wäßriger Lösung einerseits und in ätherischer Lösung andererseits. Gegen das Vorliegen einer Mischung spricht auch die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von P_2O_5 auf eine ätherische Lösung von Oxyäthyl-hydroperoxyd ganz andere Produkte entstehen als bei der Einwirkung auf Bis-oxyäthyl-peroxyd. Oxyäthyl-hydroperoxyd bildet mit P_2O_5 unter Wasser-Abspaltung mehrfachmolekulares Äthylidenperoxyd. Auch beim Erwärmen unter Evakuieren und Feuchtigkeits-Ausschluß geht Oxyäthyl-hydroperoxyd in Äthylidenperoxyd über:



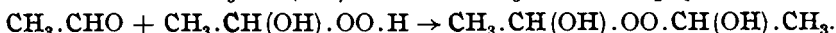
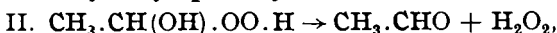
Oxyäthyl-hydroperoxyd macht aus angesäuerter KJ-Lösung zwar rasch Jod frei, doch reagiert der Peroxyd-Sauerstoff nur zu etwa 75% unter Jodabscheidung. Dasselbe gilt übrigens auch für die höheren Oxyalkyl-hydroperoxyde. Hier findet offenbar eine Nebenreaktion unter Bildung von Säure statt.

Einwirkung von Ferrosulfat und von Natronlauge.

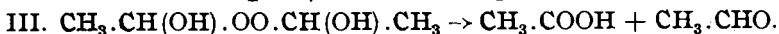
Man sollte eingedenk der Beobachtungen am Diäthylperoxyd⁷⁾ und Oxymethyl-äthyl-peroxyd⁸⁾ erwarten, daß Oxyäthyl-hydroperoxyd mit Ferrosulfat in wäßriger Lösung unter innerer Disproportionierung bei Abspaltung von Wasser quantitativ in Essigsäure übergeht:



Man erhält in Wasser jedoch nur etwa die Hälfte Essigsäure, daneben entsteht Acetaldehyd. Ein Teil des aktiven Sauerstoffs wird auch zur Oxydation des Ferrosalzes verbraucht. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht ebenfalls nur etwa die Hälfte der zu erwartenden Säure-Menge. Diese beiden Befunde lassen darauf schließen, daß sich in Wasser ein großer Teil des Oxyäthyl-hydroperoxyds unter Abspaltung von H_2O_2 in Bis-oxyäthyl-peroxyd verwandelt hat:



Wasser scheint diese Umwandlung zu Bis-oxyalkyl-peroxyd besonders zu begünstigen; denn, wie später noch gezeigt wird, entstehen aus höheren Oxyalkyl-hydroperoxyden beim Erwärmen mit Wasser unter H_2O_2 -Abspaltung leicht Bis-oxyalkyl-peroxyde. Zum Vergleich ließen wir auf Bis-oxyäthyl-peroxyd Ferrosulfat einwirken. Dabei bildet die eine Molekülhälfte Essigsäure. Mit Alkali bildet Bis-oxyäthyl-peroxyd, wie Wieland und Wingler⁹⁾ fanden, Essigsäure und Acetaldehyd:



Neben dieser also auch beim Oxyäthyl-hydroperoxyd infolge Bildung von Bis-oxyäthyl-peroxyd stattfindenden Reaktion III muß aber gleichzeitig eine rasche Zerstörung des freiwerdenden Hydroperoxyds erfolgen; denn sonst wäre zu erwarten, daß der aus Bis-oxyäthyl-peroxyd nach III entstandene Acetaldehyd wiederum mit nach II entstandenem H_2O_2 reagiert, was letzten Endes darauf hinauskommt, daß das gesamte Peroxyd schließlich doch in Essigsäure verwandelt würde. Lediglich dem zur

⁷⁾ Wieland u. Chrometzka, B. **63**, 1028 [1930].

⁸⁾ A. Rieche, B. **63**, 2646 [1930].

⁹⁾ A. **431**, 311 [1923].

Oxydation von Ferrosalz verbrauchten Anteil O_2 würde eine äquivalente Menge Acetaldehyd gegenüberstehen.

Man gelangt zu wesentlich besseren Ausbeuten an Essigsäure, wenn das Peroxyd in Äther gelöst war, also z. B. eine ätherische Peroxyd-Lösung mit einer wäßrigen Ferrosulfat-Lösung geschüttelt wird. Unter starker Wärme-Entwicklung, die den Äther ins Sieden bringt, wird das Peroxyd in wenigen Minuten zersetzt. Dabei entstehen 75% der berechneten Menge Essigsäure. Noch besser wird die Ausbeute (86%), wenn man eine ätherische Lösung von Oxyäthyl-hydroperoxyd mit einer wäßrigen Ferrosulfat-Lösung unterschichtet. Nach 2-tägigem Stehen wurde die Essigsäure in der ätherischen Lösung sowohl als auch in der wäßrigen Schicht bestimmt. Die Ursache dieses von der Einwirkung in Wasser so verschiedenen Resultates liegt offenbar darin begründet, daß beim Unterschichten der Äther-Lösung das Oxyäthyl-hydroperoxyd nicht schneller in das Wasser übertritt, als es an der Grenzfläche zwischen Wasser und Äther durch Fe^{++} -Ion gespalten wird. Es kommt also in Äther im Gegensatz zur Einwirkung von Fe^{++} auf Oxyäthyl-hydroperoxyd in Wasser nur in geringem Maße zur Bildung von Bis-oxyäthyl-peroxyd, und deshalb überwiegt auch in Äther die Essigsäure-Bildung nach Reaktion I.

Die Möglichkeit des Auftretens von Oxyäthyl-hydroperoxyd als erstes Zwischenprodukt bei der biologischen Bildung von Essigsäure aus Alkohol wird übrigens durch das oben geschilderte Verhalten gegen Ferrosulfat in Wasser keineswegs eingeschränkt; denn unter den Bedingungen der biologischen Oxydation wird es nie zu einer Anreicherung von Oxyäthyl-hydroperoxyd kommen, die zu einer Schädigung der Bakterien führen müßte. Ist doch auch hier, wie immer bei vorübergehender Bildung einer peroxydischen Verbindung im Verlauf biologischer Prozesse, mit dem sofortigen weiteren Zerfall des Peroxydes zu rechnen.

Höhere Oxyalkyl-hydroperoxyde¹⁰⁾.

Man kann diese Peroxyde leicht rein und krystallin erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Hydroperoxyd 1 Tag in trockenem Äther aufeinander einwirken läßt und den Äther möglichst rasch bei 25° in einem Kolben mit Capillare im Vakuum vertreibt. Die höheren Oxyalkyl-hydroperoxyde krystallisieren dann in Form schöner, farbloser Blättchen aus. So wurden alle Peroxyde dieses Typs vom Heptylaldehyd bis zum Dodecylaldehyd rein erhalten. Die Verbindungen sind einander recht ähnlich. Das kommt auch in den Schmelzpunkten zum Ausdruck; z. B. schmilzt α -Oxyheptyl-hydroperoxyd bei 40°, α -Oxydodecyl-hydroperoxyd bei 67°. Beim Schmelzen hinterbleiben stets einige Krystalle, die wahrscheinlich aus hierbei gebildeten Bis-oxyalkyl-peroxyden bestehen. Am leichtesten sind Oxydecyl- und Oxyundecyl-hydroperoxyd rein zu erhalten, am schwersten Oxyheptyl- und Oxy-nonyl-hydroperoxyd.

¹⁰⁾ siehe auch A. Rieche, „Alkylperoxyde und Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff“, Steinkopff, Dresden 1931.

Tabelle höherer α -Oxyalkyl-hydroperoxyde, R.CH(OH).OO.H.

Name	Formel	Schmp.
Oxyheptyl-hydroperoxyd	$C_6H_{13}.CH(OH).OO.H$	40°, vorh. Sintern
Oxyoctyl-hydroperoxyd	$C_7H_{15}.CH(OH).OO.H$	46°, Sintern bei 40°
Oxynonyl-hydroperoxyd	$C_8H_{17}.CH(OH).OO.H$	50—54 ^b , sehr unscharf
Oxydecyl-hydroperoxyd	$C_9H_{19}.CH(OH).OO.H$	61°
Oxyundecyl-hydroperoxyd	$C_{10}H_{21}.CH(OH).OO.H$	62°, Sintern bei 58°
Oxydodecyl-hydroperoxyd	$C_{11}H_{23}.CH(OH).OO.H$	65—67°, Sintern bei 58°

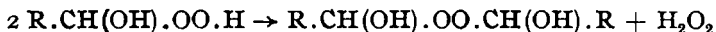
Höhere Mono-oxyalkyl-hydroperoxyde sind nicht explosiv, sie zeigen beim Überhitzen nur lebhaftere Zersetzung. Sie sind zwar unlöslich in Wasser, doch werden sie auch durch kaltes Wasser langsam zersetzt. In Äther und Alkohol sind sie leicht löslich. Ihre Löslichkeit in Äther nimmt mit steigender Kohlenstoffkette ab, die Löslichkeit in Petroläther zu. Wird bei der Isolierung aus der Äther-Lösung der Äther nicht sehr rasch abgedampft, so entstehen unter Abspaltung von H_2O_2 die entsprechenden Di-oxyalkyl-peroxyde, welche recht stabil sind. Dasselbe tritt ein, wenn man beim Umkrystallisieren zu lange erwärmt. Höhere Bis-oxyalkyl-peroxyde sind in Petroläther viel leichter, in Äther viel schwerer löslich als Oxyalkyl-hydroperoxyde. Deshalb sind die Monoverbindungen am besten aus Petroläther umzukrystallisieren. Bei der Einwirkung auf HJ-Lösung konnten auch hier wie beim Oxyäthyl-hydroperoxyd nur 75—80% erfaßt werden. Genau so wenig Sauerstoff wird beim Kochen mit Titantrichlorid-Lösung gefunden. Höhere Bis-oxyalkyl-peroxyde liefern beim Kochen mit Titantrichlorid-Lösung dagegen die berechnete Menge aktiven Sauerstoff. Die Elementaranalyse ist bis jetzt das einzige sichere Kriterium für die Reinheit.

Das Molekulargewicht in Benzol wird infolge von Assoziation zu hoch gefunden. Dieser Effekt ist aber von einer gleichzeitigen Zersetzung bei der Molekulargewichts-Bestimmung überlagert.

Spaltungsreaktionen höherer Oxyalkyl-hydroperoxyde.

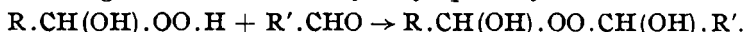
Bei der hydrolytischen Spaltung von Ozoniden sind Oxyalkyl-hydroperoxyde und Bis-oxyalkyl-peroxyde als Zwischenprodukte anzunehmen¹¹⁾. Das Studium ihrer Spaltreaktionen ist deshalb von einem gewissen Interesse.

Auch die höheren Oxyalkyl-hydroperoxyde haben wie Oxyäthyl-hydroperoxyd das Bestreben, unter Abspaltung von H_2O_2 in Bis-oxyalkyl-peroxyde überzugehen:



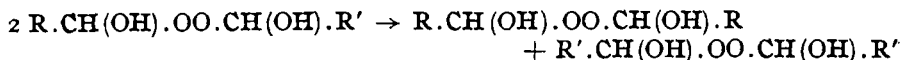
Diese Umlagerung tritt schon bei kurzem Aufkochen einer Suspension in Wasser ein. Auf diese Weise bilden sich auch aus Ozoniden als eine der Teilreaktionen ihrer Spaltung über Oxyalkyl-hydroperoxyde Hydroperoxyd und Bis-oxyalkyl-peroxyde.

Läßt man auf Oxyalkyl-hydroperoxyde einen Aldehyd mit anderer Zahl der Kohlenstoffatome einwirken, so wäre die Bildung unsymmetrischer, gemischter Bis-oxyalkyl-peroxyde zu erwarten:



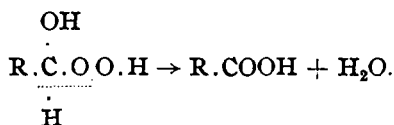
¹¹⁾ A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. **42**, 136 [1929], **43**, 628 [1930].

Diese Reaktion konnte bisher nicht verwirklicht werden. Vielmehr bilden sich zum Beispiel bei der Einwirkung von Formaldehyd oder Butyraldehyd auf Oxydecyl-hydroperoxyd zwei verschiedene symmetrische Bis-oxyalkyl-peroxyde, wahrscheinlich unter Umlagerung der primär entstehenden unsymmetrischen:



Derartige Umlagerungen spielen ebenfalls bei der Spaltung von Ozoniden insofern eine Rolle, als hier niemals unsymmetrische Bis-oxyalkyl-peroxyde als Nebenprodukte gefunden werden, sondern stets nur symmetrische: Aus Ölsäure-ozonid z. B. Bis-oxynonyl-peroxyd neben der entsprechenden Bis-oxyperoxydsäure des Azelainsäurehalbaldehyds¹²⁾.

Schließlich haben auch höhere Oxyalkyl-hydroperoxyde das Bestreben, unter Abspaltung von Wasser Säuren zu bilden. Dieser Vorgang kann wohl am besten als intramolekulare Oxydo-reduktion aufgefaßt werden:



Wenn man höhere Oxyalkyl-hydroperoxyde einige Zeit in geschmolzenem Zustande erhält, oder sie mit Eisessig erwärmt, geht ein großer Teil davon in die entsprechende Säure über. Auch mehrtägiges Stehen einer ätherischen Lösung über P₂O₅ führt teilweise zu Säure. Doch bilden sich hier nebenbei noch krystallisierende Körper von ziemlich hohem Molekulargewicht, deren Natur noch aufgeklärt wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von α -Oxyäthyl-hydroperoxyd.

Durch 3–4-maliges Ausschütteln von Perhydrol mit dem gleichen Volumen Äther stellt man sich eine ca. 3-proz. ätherische Lösung von Hydroperoxyd her, die mit Natriumsulfat getrocknet wird. Ihr Gehalt muß genau bestimmt werden. In diese Lösung fügt man 1 Mol. reinen Acetaldehyd und läßt die Mischung über etwas Natriumsulfat einige Tage gut verschlossen im Eisschrank stehen. Der Äther wird dann aus einem Kolben mit nicht zu enger Capillare, der ein Trockenapparat vorgeschaltet wurde, bei 25–30° möglichst rasch abgedampft. Hierbei legt man zweckmäßig zur Beschleunigung des Abdampfens eine eisgekühlte Spirale vor. Nach dem Entfernen des Äthers wird der Rückstand noch 20 Min. bei 25–30° und 15 mm evakuiert.

α -Oxyäthyl-hydroperoxyd ist spielend leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Dioxan, sehr leicht in Aceton und Chloroform, schwerlöslich in Petroläther und fast unlöslich in Benzol.

6.938 mg Sbst.: 8.075 mg CO₂, 4.950 mg H₂O.

C₄H₈O₃. Ber. C 30.77, H 7.69. Gef. C 31.70, H 7.98.

¹²⁾ A. Rieche u. H. Sauthoff, Alkylperoxyde usw., S. 154.

Molekulargewicht (kryoskopisch in Dioxan): 0.1335 g Sbst. (in 16.46 g Dioxan, $K = 4950$): $\Delta T = 0.599^\circ$; (zweite Einwage) 0.1205 g Sbst.: $\Delta T = 0.435^\circ$. Molgew. ber. 78, gef. 77, 81.4.

Einwirkung von Alkali: 0.1426 g Sbst. werden mit 30 ccm Wasser und 10 ccm n -NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Mit HCl zurücktitriert: verbraucht 1.09 ccm n -NaOH = 65.4 mg Essigsäure, entspr. 59.6% der Menge, die gebildet werden müßte, wenn 1 Mol. Oxyäthyl-hydroperoxyd 1 Mol. Essigsäure bilden würde.

Spaltung von α -Oxyäthyl-hydroperoxyd mit Ferrosulfat.

1. In wäßriger Lösung: 0.110 g Sbst. wurden in Wasser gelöst, mit etwas Ferrosulfat-Lösung versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Die entstandene Essigsäure wurde dann mit Phosphorsäure herausdestilliert und titriert. Gefunden 0.042 g Essigsäure. Wenn folgende Reaktion gilt: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OO}\cdot\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, würden sich 0.084 g Essigsäure berechnen, gefunden also 50% davon.

2. In ätherischer Lösung: 0.144 g Sbst. wurden in etwas Äther gelöst und mit Hilfe einer Pipette vorsichtig mit einer Ferrosulfat-Lösung unterschichtet. Nach 2-tägigem Stehen wurde im kleinen Scheidetrichter getrennt. Die ätherische Lösung, mit n_{10} -NaOH ausgeschüttelt, ergab einen Gehalt von 41.6 mg Essigsäure. Die wäßrige Schicht, mit Phosphorsäure destilliert, ergab 54.1 mg Essigsäure. Im ganzen gefunden: 95.7 mg CH_3COOH , ber. (siehe obige Formulierung) 111 mg, also 86% gefunden.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Oxyäthyl-hydroperoxyd mit wäßriger Ferrosulfat-Lösung wurden 76% der ber. Essigsäure-Menge gefunden. Beim Stehen einer trocknen Äther-Lösung über gepulvertem Ferrosulfat erfolgt die Umsetzung sehr langsam. Nach 2 Tagen enthielten Äther-Lösung und Salzzrückstand zusammen 25% der berechneten Essigsäure-Menge.

Eine Lösung von Bis-oxyäthyl-peroxyd, in Äther mit Ferrosulfat-Lösung unterschichtet und nach 2-tägigem Stehen wie oben aufgearbeitet, ergab 113% der unter der Annahme berechneten Menge Essigsäure, daß aus 1 Mol. Bis-oxyäthyl-peroxyd 1 Mol. Essigsäure entsteht.

Darstellung von α -Oxydecyl-hydroperoxyd.

5 g Decylaldehyd wurden in 40 ccm einer 2.8-proz. ätherischen Hydroperoxyd-Lösung gelöst. Nach 1-tägigem Stehen im Eisschrank wird aus einem weithalsigen Kolben mit Capillare im Wasserbade von 25° der Äther im Vakuum möglichst rasch abgedampft. Sobald die Krystall-Abscheidung beginnt, wird der Kolben aus dem Bade genommen und unter weiterem Evakuieren in eine Kältemischung gestellt. Sobald die ganze Masse erstarrt ist, streicht man sie schnell auf einen Tonteller. Umkrystallisiert wird aus Petroläther (vom Sdp. $70-80^\circ$) in der Weise, daß man durch ganz kurzes Erwärmen im heißen Wasserbade löst, sofort durch Kühlung mit Kältemischung zur Krystallisation bringt und gleich absaugt. Schmp. 61° . — Auf dieselbe Weise wurden aus den Aldehyden C_7-C_{12} die entsprechenden Oxyalkyl-hydroperoxyde erhalten.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im α -Oxydecyl-hydroperoxyd: 0.048 g Sbst., deren Reinheit durch Analyse kontrolliert war, wurden mit einer salzsauren Titantrichlorid-Lösung im Schliffkolben am Rückflußkühler unter stetem Schütteln und Überleiten von CO_2 30 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Zurücktitrieren mit FeCl_3 ergab sich ein Verbrauch von 3.8 ccm n_{10} - TiCl_3 entspr. 75% der ber. Menge aktiver Sauerstoff. Andere Oxyalkyl-hydroperoxyde liefern ein ähnliches Resultat. Bis-oxyalkyl-peroxyde lassen sich dagegen auf die oben beschriebene Weise quantitativ bestimmen.

Einwirkung von Butyraldehyd auf α -Oxydecyl-hydroperoxyd.

1.0 g des analysenreinen Hydroperoxyds wurden in absol. Äther gelöst und mit 0.38 g *n*-Butyraldehyd versetzt. Nach 1-tägigem Stehen wurde bei Zimmer-Temperatur rasch zur Trockne verdampft. Die weiße Krystallmasse wurde auf Ton vom beigemengten Öl getrennt und sehr vorsichtig und rasch aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 79°. Analyse und Misch-Schmp. ergaben, daß sich kein unsymmetrisches Peroxyd gebildet hatte, sondern nur Bis- α -oxydecyl-peroxyd. Derselbe Versuch mit 0.93 g Oxydecyl-hydroperoxyd und 0.15 g Formaldehyd lieferte ebenfalls Bis-oxydecyl-peroxyd.

Umwandlung von α -Oxyoctyl-hydroperoxyd in Bis- α -oxyoctyl-peroxyd durch Wasser.

Eine Probe Oxyoctyl-hydroperoxyd wurde 3 Min. mit Wasser gekocht. Beim Abkühlen erstarrte das gebildete Öl zu farblosen Krystallen von Bis-oxyoctyl-peroxyd vom Schmp. 67° (rein 72°). Die wäßrige Lösung enthielt Hydroperoxyd.

Bildung von Octylsäure aus α -Oxyoctyl-hydroperoxyd.

1 g des Hydroperoxyds wurde mit 5 ccm Eisessig 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, dann wurde in Wasser gegossen und die ölige Abscheidung in Äther aufgenommen. Der Äther wurde verdampft, der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich das Öl im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali von Spuren beigemengter Essigsäure befreit. Die Titration mit Natronlauge ergab 0.585 g Octylsäure. Bei vollständigem Umsatz zu Octylsäure sind 0.89 g berechnet. 0.2 g Oxyoctyl-hydroperoxyd, im Reagensglas im siedenden Wasserbad 30 Min. geschmolzen, enthielten 0.06 g Octylsäure.

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

376. Alfred Rieche und Richard Meister: Über Äthylidenperoxyd. (VIII. Mitteil. über Alkylperoxyde.)

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

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Peroxyde, bei denen zwei Peroxygruppen durch ein Kohlenstoffatom verknüpft sind, werden am besten als Alkylidenperoxyde bezeichnet. Zwei Gruppen mehrfachmolekularer Alkylidenperoxyde sind zu unterscheiden: 1. solche, die sich von Aldehyden ableiten (I), 2. Abkömmlinge der Ketone (II).



Zur zweiten Gruppe gehören die beiden Aceton-peroxyde, die Peroxyde der Homologen des Acetons, das Mesityloxyd-peroxyd¹⁾ und

¹⁾ A. Rieche, „Alkylperoxyde und Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff“ [Steinkopff, Dresden 1931], S. 88.