

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 Peroxydgruppen 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.

auch das Lävulinsäure-peroxyd²⁾. Von der ersten Gruppe sind bisher nur drei Vertreter dargestellt worden: das Dibenzaldiperoxyd von Baeyer und Villiger³⁾, das Diäthylidendiperoxyd von Wieland und Wiegler⁴⁾ und das Propylidenperoxyd (vermutlich trimolekular) von Rieche⁵⁾.

Das Äthylidenperoxyd wurde von Wieland aus Bis-[α -oxyäthyl]-peroxyd beim Erwärmen oder bei längerem Stehen als zähes Harz von ungeheurer Explosivität erhalten. Wieland schrieb der Verbindung, wohl auf Grund der Analogie mit Dibenzaldiperoxyd, die doppelte Molekülgröße zu: $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{OO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OO} \end{matrix} \text{CH.CH}_3$. Eine Molekulargewichts-Bestimmung wird nicht angegeben.

A. Verschiedene Bildungsweisen des Äthylidenperoxyds.

Neben der von Wieland aufgefundenen Bildungsweise aus Bis-oxyäthyl-peroxyd kann Äthylidenperoxyd noch auf verschiedenen anderen Wegen erhalten werden. Wir beobachteten seine Entstehung bisher aus folgenden Verbindungen:

1. Aus Oxyäthyl-hydroperoxyd durch Wasser-Abspaltung⁶⁾:

$\text{CH}_3\text{.CH.OH.OO.H} \rightarrow \text{CH}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{OO}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OO} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$. Läßt man eine ätherische Lösung von Oxyäthyl-hydroperoxyd etwa 1 Tag über P_2O_5 stehen, verdampft den Äther im Vakuum aus einem Kolben mit Capillare bei Zimmer-Temperatur und evakuiert den dickflüssigen Rückstand noch etwa 2 Stdn. bei 40° , so erhält man Äthylidenperoxyd als sehr zähflüssiges Öl. Oxyäthyl-hydroperoxyd geht aber auch schon ohne wasser-entziehendes Mittel bei mehrstündigem Erwärmen auf 70° unter Evakuieren in Äthylidenperoxyd über.

2. Aus dem Einwirkungsprodukt von P_2O_5 auf Bis-oxyäthylperoxyd: Bei etwa 14-stdg. Einwirkung von P_2O_5 auf eine ätherische Lösung von Bis-oxyäthylperoxyd hinterbleibt nach dem Abdampfen des Äthers bei Zimmer-Temperatur ein dickflüssiges Öl, das wahrscheinlich als ein dimeres synthetisches Butylen-ozonid anzusprechen ist⁷⁾. Beim Erwärmen und Evakuieren entsteht hieraus zunächst ein Öl von Glycerin-Konsistenz, das noch wasserstoff-reicher als Äthylidenperoxyd ist. Beim Erwärmen auf etwa 90° unter fortdauerndem Evakuieren hinterbleibt hier schließlich, allerdings nach großem Substanzverlust, ein Äthylidenperoxyd.

3. Aus Butylen-ozonid⁸⁾: Bei der Ozonisierung von Butylen erhält man bekanntlich neben dem normalen, monomeren Ozonid ein mehrfach-

²⁾ Pummerer, Ebermayer u. Gerlach, B. 64, 804 [1931].

³⁾ B. 33, 2484 [1900].

⁴⁾ A. 431, 315 [1923]. Die von Baeyer u. Villiger (a. a. O.) beschriebene, wegen ihrer hohen Explosivität nicht näher untersuchte Verbindung, die beim Erhitzen des aus H_2O_2 , H_2SO_4 und Acetaldehyd entstehenden Öles erhalten wird, wurde von ihnen als „Diacetaldehyd-diperoxyd“ (Äthylidenperoxyd) aufgefaßt.

⁵⁾ a. a. O., u. zw. S. 58 u. 81.

⁶⁾ siehe dazu auch die voranstehende Abhandlung. Die Bildung des Äthylidenperoxyds aus Bis-oxyäthyl-peroxyd verläuft nach Wieland (l. c.) ebenfalls über Oxyäthyl-hydroperoxyd. ⁷⁾ A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. 44, 590 [1931].

⁸⁾ Nach Versuchen mit H. Sauthoff.

molekulares Butylen-ozonid. Dieses geht bei längerem Stehen langsam, schnell jedoch beim Erwärmen unter Evakuieren durch Abspaltung von Acetaldehyd zum großen Teil in Äthylidenperoxyd über. Dadurch wird das Produkt ganz zähflüssig und allmählich so empfindlich, daß es bei geringer Reibung explodiert.

4. Aus Diäthyläther: Bei der Autoxydation des Diäthyläthers scheint besonders unter Feuchtigkeits-Ausschluß neben anderen Peroxyden auch Äthylidenperoxyd zu entstehen. Das Verhalten mancher Äther-Rückstände, besonders ihre oft ungeheure Explosivität, deutet entschieden darauf hin⁹⁾.

B. Beschreibung und Reaktionen des Äthylidenperoxyds.

Da wir, wie oben gezeigt, das Auftreten des Äthylidenperoxyds bei verschiedenen Reaktionen beobachten konnten, haben wir diesen allerdings mehr als unfreundlichen und recht gefährlichen Körper etwas näher untersucht. Die bequemste Darstellung dürfte die aus Oxyäthylhydroperoxyd durch Wasser-Abspaltung mit P_2O_5 sein. Diese Entstehung wurde von uns jedoch erst kürzlich beobachtet, so daß die nachfolgend beschriebenen Eigenschaften meistens an einem nach 2) gewonnenen Produkt studiert wurden.

Zunächst fällt die Verbindung als sehr zähflüssiges Öl an von nur schwachem Geruch, das beim Erhitzen im Reagensglas über der Flamme mit großer Heftigkeit unter Bildung saurer, weißer Nebel explodiert, wobei das Glas zersplittert wird. Besondere Reibungsempfindlichkeit ist zunächst nicht vorhanden, und das frische Produkt läßt sich noch verhältnismäßig gefahrlos handhaben. Es konnten auch Mikroanalysen damit ausgeführt werden. Die Dichte ist etwa 1.160—1.165 bei 19.6°, $n_{D,20}$ (19.6°) etwa 1.451. Äthylidenperoxyd ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther.

Nach mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäß, im Verlauf einer Stunde schon an der Luft wird es noch zähflüssiger, klebriger und erreicht dabei schließlich eine große Empfindlichkeit gegen Berührung. Da sich der frische Körper zunächst stets als verhältnismäßig harmlos erwies, führte seine Umwandlungsfähigkeit öfter zu unerwarteten, heftigen Explosionen, besonders wenn Proben, die einige Zeit gestanden hatten, berührt wurden. Das bisher gegen Stoß empfindlichste, bekannte Alkylperoxyd ist das Dimethylperoxyd¹⁰⁾. Äthylidenperoxyd ist noch weit empfindlicher und gefährlicher. Alle nicht verarbeiteten Reste müssen deshalb durch Lösen in Alkohol oder Äther möglichst bald unschädlich gemacht werden. In seinen Lösungen wird das Peroxyd am besten durch Schütteln mit Ferrosulfat-Lösung vernichtet.

Breitet man etwas frisch hergestelltes Äthylidenperoxyd auf einem Uhrglase aus und läßt etwa 1 Stde. an der Luft stehen, so trübt sich die Masse, und das Uhrglas ist schließlich mit einer zähen, harzigen Schicht bedeckt. Beim Reiben mit dem Glasstab explodieren unter knatterndem Geräusch stets nur die berührten Stellen, wobei kleine weiße Wölkchen

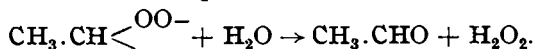
⁹⁾ siehe dazu die zusammenfassende Abhandlung über Autoxydation der Äther, die demnächst in der Ztschr. angew. Chem. 44 erscheint.

¹⁰⁾ A. Rieche, B. 61, 951 [1928].

ausgestoßen werden. Es ist eine besonders auffällige Erscheinung, daß auch bei der Explosion größerer Mengen von Äthylidenperoxyd immer noch unzersetzte Anteile umherschleudert werden. Diese haften dann an den Scherben und explodieren erst, wenn sie erneut berührt werden. Merkwürdig ist, daß die an den Scherben klebenden Anteile nicht schon bei der Explosion selbst oder bei dem doch sehr heftigen Aufschlagen der Scherben zum Zerfall gebracht werden. Die Erscheinung ist vielleicht so zu erklären, daß hochempfindliche Anteile in wenig empfindlichen, als Polster wirkenden, eingebettet liegen. Worauf überhaupt die Umwandlung in die empfindliche Form beruht, konnte noch nicht ermittelt werden, doch ist anzunehmen, daß es sich um eine Änderung des Polymerisationsgrades etwa durch geringe Mengen von Feuchtigkeit handelt. An eine andersartige Umwandlung der Substanz etwa in eine ganz andere Verbindung glauben wir nicht.

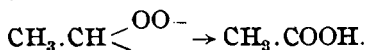
Aktiver Sauerstoff, hydrolytische Spaltung, Einwirkung von Alkali: Äthylidenperoxyd macht aus warmer, angesäuerter Jodkalium-Lösung rasch Jod frei. Eine gewogene Probe, in etwas Alkohol gelöst und unter Schütteln in eine 45° warme HJ-Lösung eingegossen, lieferte, nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. titriert, 90% der berechneten Menge an aktivem Sauerstoff.

Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird die Verbindung in H₂O₂ und Acetaldehyd hydrolysiert. 70–80% der berechneten H₂O₂-Menge werden im Versuch gefunden:



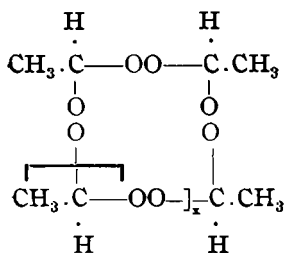
Damit ist aber auch der Übergang von Äthylidenperoxyd in Oxyäthylhydroperoxyd und Bis-oxyäthylperoxyd möglich gemacht.

Beim Erwärmen mit Alkali geht Äthylidenperoxyd fast ganz in Essigsäure über. 89% der berechneten Menge wurden gefunden:



Molekülgröße: Mit Produkten verschiedener Darstellung (nach 2 und 3) wurden kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol ausgeführt. Dabei konnten nicht immer übereinstimmende Werte erhalten werden. Die gefundenen Molekulargewichte schwanken zwischen 260 und 490, entsprechend einer Molekülgröße von $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \langle \text{OO}^-)_4$ bis $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \langle \text{OO}^-)_8$.

Es liegt vermutlich die gleiche Erscheinung wie beim mehrfachmolekularen Butylen-ozonid vor, dessen Molekülgröße stets schwankend zwischen 4 und 8 einfachen Ozonid-Molekülen gefunden wird¹¹⁾. Das Äthylidenperoxyd wird je nach seiner Entstehung in verschiedenen Polymerisationsstufen vorkommen. Hier handelt es sich um große Ringe, bei denen -OO-Gruppe mit CH₃·CH< abwechselt. Damit erinnert die Verbindung in gewisser Weise an die polymeren Peroxyde, die durch Autoxydation mancher Äthylen-Derivate, z. B. des *asymm.* Diphenyl-äthylens, entstehen¹²⁾. Auch liefern verschiedene Diketone polymere Alky-



¹¹⁾ H. Sauthoff, Dissertat., Erlangen 1931.

¹²⁾ H. Staudinger, B. 58, 1075 [1925], s. auch A. 488, 3 [1931].

lidenperoxyde (Keton-peroxyde)¹³⁾. Schließlich sei hier auch noch das polymere Suberon-peroxyd von Baeyer und Villiger¹⁴⁾ erwähnt. Gegen die Annahme einer Mischung verschieden großer Ringe beim Äthylidenperoxyd ist jedenfalls unseres Erachtens nichts einzuwenden. Bestehen doch bei den bekannten Aceton-peroxyden bereits zwei verschiedene Molekülgrößen, ein dimolekulares mit einem Sechsering und ein trimolekulares mit einem Neunring. Äthylidenperoxyd entspricht in seinem Aufbau aber auch durchaus den mehrfachmolekularen Aldehyden, nur enthält es statt der -O-Atome -OO-Gruppen im Ring. Diese Analogie ist nicht nur eine rein formale; denn es gelang uns vor kurzem, einen Monoper-paraldehyd herzustellen, also einen Paraldehyd, in welchem ein -O-Atom durch die -OO-Gruppe ersetzt ist. Diese Verbindung ist dem Paraldehyd sehr ähnlich, worüber demnächst berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Äthylidenperoxyd.

Zunächst bereitet man sich, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben wurde, eine ätherische Lösung von α -Oxyäthyl-hydroperoxyd. 50 ccm dieser Lösung werden unter Eiskühlung und Schütteln mit ungefähr 10 g P_2O_5 versetzt. Dann stellt man 15–25 Stdn. bei öfterem Umschütteln in den Eisschrank. Hiernach wird rasch filtriert und im Kolben mit Capillare, welcher ein Trockenapparat mit $CaCl_2$ und P_2O_5 vorgeschaltet ist, bei 25° im Vakuum der Äther entfernt. Man evakuiert den Kolben schließlich noch weitere 2 Stdn. bei 35–40°. Das Äthylidenperoxyd hinterbleibt als farbloses, zähflüssiges Öl. Es muß sofort weiter verwendet werden, da es nach kurzer Zeit in die reibungs-empfindliche Form übergeht. Alle Arbeiten müssen unter Verwendung von Schutzvorrichtungen gegen die Wirkung einer Explosion durchgeführt werden.

Aus mehrfachmolekularem Butylen-ozonid kann Äthylidenperoxyd dadurch erhalten werden, daß man das Polymere nach der Entfernung des monomeren Ozonids im Vakuum etwa 2 Stdn. bei 80–90° behandelt. Hierzu dürfen nur geringe Mengen verwendet werden, außerdem ist die Capillare rund zu schmelzen, da das Produkt bei dieser Prozedur öfter explodierte. So gewonnene Präparate enthalten, wie aus der Elementaranalyse zu schließen ist, immer noch Ozonid.

Aus Bis- α -oxyäthyl-peroxyd wurde Äthylidenperoxyd in folgender Weise gewonnen: 100 ccm einer ätherischen Lösung des Peroxyds, enthaltend etwa 8 g, hergestellt aus 1 Mol. H_2O_2 und 2 Mol. Acetaldehyd, werden unter Eiskühlung und Schütteln langsam mit 18–20 g P_2O_5 versetzt. Wenn alles P_2O_5 zugegeben ist, kühlt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. und schüttelt wiederholt um. Man läßt noch 14 Stdn. stehen, filtriert ab und verdampft den Äther im Vakuum wie oben. Zunächst hinterbleibt ein dünnflüssiges Öl, das bei weiterem 1-stdg. Evakuieren bei 40° glycerin-artig wird. Man erwärmt nun 1 Stde. unter Feuchtigkeits-Ausschluß, jedoch ohne Capillare, auf 90° und evakuiert schließlich noch 1–2 Stdn. bei 60–70° wiederum mit Capillare (Vorsicht!!). Bei dieser Operation geht sehr viel Substanz weg. Es hinter-

¹³⁾ Pastureau, Bull. Soc. chim. France [4] 5, 227; C. 1909, I 1316.

¹⁴⁾ B. 33, 863 [1900].

bleibt Äthylidenperoxyd als zähflüssiger, schwach gelblicher Rückstand. Mit diesem Produkt führten wir die meisten unserer Versuche aus.

Die Substanz ließ sich bei sehr vorsichtigem Erwärmen im Platin-Schiffchen nach der Preglschen Mikro-elementaranalyse verbrennen.

4.700, 6.527 mg Stbst.: 6.977, 9.270 mg CO₂, 2.872, 4.090 mg H₂O.

C₂H₄O₂. Ber. C 40.00, H 6.72. Gef. C 40.49, 38.76, H 6.83, 7.01.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: 150.2 mg Stbst. wurden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung unter Schütteln in 45° warme HJ-Lösung gegeben. Nach 2¹/₄-stdg. Stehen im verschlossenen Kolben wurde bei Zimmer-Temperatur titriert: verbraucht 45.6 ccm n/10-Thiosulfat-Lösung (nach Abzug einer Nullbestimmung), entspr. 36.5 mg O₂, ber. 40.0 mg O₂; gef. 90%.

Einwirkung von Alkali: Zu 319 mg Stbst. wurden 10.0 ccm n-NaOH im Kolben am Rückflußkühler gegeben. Zunächst bildete sich eine feste Masse, die beim Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade allmählich in Lösung ging. Dann wurde noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei hellbraun. Die unverbrauchte Natronlauge wurde dann unter Verwendung von Thymol-phthalein als Indicator (der Umschlag von Phenol-phthalein ist in der braunen Lösung zu schlecht zu sehen) zurücktitriert. Verbraucht 4.75 ccm n-NaOH, entspr. 0.285 g Essigsäure = 89% der Theorie.

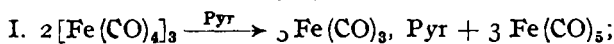
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

377. W. Hieber und H. Vetter: Zur Kenntnis der Reaktionen des Eisentetracarbonyls. (IX. Mittel. über Metallcarbonyle¹.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Das Eisentetracarbonyl ist gegenüber dem Eisenpentacarbonyl durch ganz besonders große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Dies stent, wie früher¹) gezeigt wurde, mit der trimeren Struktur des Tetracarbonyls in Zusammenhang, die inzwischen auch auf röntgen-analytischem Weg von R. Brill²) für das krystallisierte Tetracarbonyl nachgewiesen werden konnte. Weiterhin ist diese ausgeprägte Reaktionsfähigkeit auch darin begründet, daß die Umsetzungen des Eisentetracarbonyls unter verschiedenartigen Disproportionierungen in Eisenpenta- und -triacarbonyl erfolgen, wobei letzteres unter Bildung von Anlagerungsverbindungen stabilisiert wird. Besonders solche Stoffe, die großes Additionsvermögen gegenüber Eisenverbindungen besitzen, wirken daher lebhaft unter Bildung von Triacarbonyl-Derivaten auf Tetracarbonyl ein, wie z. B. Pyridin (I); aber selbst Methanol, das viel schwächer an Eisen gebunden wird, ist hierzu noch befähigt (II):



Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die entstehenden Triacarbonylverbindungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung aus gleichen

¹) VIII. Mittel: W. Hieber u. E. Becker, B. **63**, 1405 [1930].

²) R. Brill, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **77**, 36 [1931].