

### 434. Kurt Hess und Hermann Frahm: Über Darstellung und Eigenschaften von reinem Dioxan.

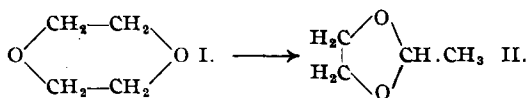
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. November 1938.)

#### 1) Einleitung.

Dioxan (I, Diäthylendioxyd, Dioxan-(1.4)) ist infolge seiner hervorragenden Eignung als Lösungsmittel schon wiederholt Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Dabei hat sich bald zu erkennen gegeben, daß das Lösungsmittel nur mit größeren Schwierigkeiten zu reinigen ist<sup>1)</sup> (geringe Ausbeute) und daß die Haltbarkeit begrenzt ist<sup>2)</sup> (verhältnismäßig rasches Absinken des Schmelzpunktes).

Hierfür sind verschiedene Erklärungen gegeben worden. I. Timmermans<sup>2)</sup> nimmt an, daß sich Dioxan beim Lagern allmählich im Sinne einer Ringverengung unter Bildung von Äthylenacetal (Glykolacetal) II umwandelt:



Nach A. Simon und F. Fehér<sup>3)</sup> soll Dioxan, zumal nach häufigerem Krystallisieren und Wiederverflüssigen, polymorphe Umwandlungen erleiden.

Wenn es auch einigen Autoren<sup>4)</sup> gelang, den Schmelzpunkt des Dioxans durch Vervollkommnung der Reinigungsmethoden zu steigern und dabei festzustellen, daß derartige Präparate haltbarer sind, so ist man doch infolge dieser Angaben hinsichtlich einer Eignung des Dioxans für exakte Messungen im Gegensatz zu ursprünglichen Annahmen sehr unsicher geworden. So haben z. B. W. A. Roth und Ingr. Meyer auf Grund der bekannten sowie auch eigener Erfahrungen das Dioxan gerade für kryoskopische Bestimmungen, für die es zunächst in Aussicht genommen war<sup>5)</sup>, als „ungeeignet“ bezeichnet.

Da die Frage der chemischen Reinheit des Dioxans und seiner Beständigkeit im Zusammenhang mit anderweitigen Untersuchungen für uns von besonderem Interesse war, haben wir sie erneut geprüft und unsere Aufmerksamkeit besonders auf die Frage gelenkt, ob die zeitliche Veränderung des Dioxans tatsächlich, wie man angenommen hat, im Dioxan selbst begründet ist oder aber durch äußere Einflüsse hervorgerufen wird.

Es hat sich ergeben, daß die zeitliche Änderung des Dioxans weder in einer Umwandlung zu Glykolacetal besteht noch polymorpher Natur ist, sondern daß Dioxan mit Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxyd

<sup>1)</sup> L. Anschütz u. W. Broeker, B. **59**, 2844 [1926]; W. Herz u. E. Lorenz, Ztschr. physik. Chem. **140**, 406 [1929]; K. Hess, B. **63**, 533 [1930]; E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 75 [1931].

<sup>2)</sup> Mitteil. von I. Timmermans an W. A. Roth, vergl. W. A. Roth u. Ingr. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **41**, 229 [1935]. <sup>3)</sup> B. **69**, 214 [1936].

<sup>4)</sup> L. Ebert, Angew. Chem. **47**, 313 [1934]; A. Kraus u. R. A. Vingee, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 511 [1934]; H. S. Harned u. J. O. Morrison, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1908 [1936]; F. Hovorka, R. A. Schäfer u. D. Dreisbach, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2264 [1936].

<sup>5)</sup> L. Anschütz u. W. Broeker, l. c., S. 2846.

reagiert, und daß diese Reaktion von der Anwesenheit von Verunreinigungen bzw. gewisser Produkte der Folgereaktionen nach der Einwirkung von Sauerstoff begünstigt wird. Reines Dioxan läßt sich ohne besondere Schwierigkeiten gewinnen, das, unter Luftausschluß aufbewahrt, nunmehr beliebig lange unverändert haltbar ist.

## 2) Darstellung reinen Dioxans.

Voraussetzung für einen einwandfreien Nachweis der Beständigkeit von Dioxan ist die Darstellung reinen Dioxans. Die dem käuflichen Dioxan beigemengten Verunreinigungen hängen von der Darstellungsmethode ab. Arbeitet man nach der von A. Faworski<sup>6)</sup> gegebenen oder einer ähnlichen Methode (Destillation einer 4-proz. Lösung von Schwefelsäure in Glykol), was wohl zunächst meistens der Fall ist, so kommen als Verunreinigungen des Dioxans in erster Linie Äthylenacetal (II), Acetaldehyd und Wasser in Frage. Zur Entfernung dieser Verunreinigung haben die älteren Autoren<sup>7)</sup> das Rohdioxan lediglich einer fraktionierten Destillation unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne unterworfen und z. B. über Natriummetall getrocknet. Diese Maßnahmen reichen indes nicht aus. E. Eigenberger<sup>8)</sup> gibt an, daß derartige Präparate immer noch Äthylenacetal enthalten, das mit Luftsauerstoff ein Peroxyd bildet. Peroxydfreie Präparate erhält man nach Eigenberger erst dann, wenn man das Rohdioxan mit 10% *n*-Salzsäure kocht und dabei zur Entfernung des Aldehyds einen schwachen Luftstrom durchleitet, über Kalilauge 24 Stdn. stehen läßt und schließlich über Natrium trocknet. Derartige Dioxanpräparate sollen beim Durchleiten von Sauerstoff unter Belichten kein Peroxyd mehr bilden, während reines Äthylenacetal unter diesen Verhältnissen etwa 1% Peroxydsauerstoff bindet.

Wir haben festgestellt, daß je nach der Zusammensetzung des Rohdioxans die Entfernung des Äthylenacetals durch Erwärmen mit Salzsäure zweckmäßig sein kann, daß aber eine ausschließliche Behandlung durch längeres Erhitzen mit Natrium namentlich dann völlig genügt, wenn Äthylenacetal nur in geringer Menge in dem Ausgangsdioxan vorhanden ist, wie dies z. B. bei einem von der I.-G. Farbenindustrie im Laufe der Zeit bezogenen Präparat der Fall war.

Ob die Salzsäurebehandlung durchzuführen ist, entscheiden wir durch eine Vorprobe, indem bei Gegenwart von viel Äthylenacetal im Rohdioxan bei der Salzsäurekochung viel Aldehyd entsteht, was unmittelbar durch den Geruch feststellbar ist, bzw. bei der Behandlung mit Natrium zu einem starken Verbrauch an Natrium unter Bildung von braunen Krusten (Aldehydharz) führt, während bei Gegenwart von nur wenig Äthylenacetal Natrium nur wenig angegriffen wird.

Die weitere Reinigung erfolgt durch sorgfältige Fraktionierung und schließlich durch wiederholtes Ausfrieren in einer Kältemischung. Die Ausbeute beträgt im ungünstigen Fall 25—30%, bei gutem Rohdioxan bis zu 50%, bezogen auf Ausgangsdioxan. Nach der Behandlung mit Natrium sind alle Operationen unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auszuführen (Gefäße in der Wärme mit trockenem Luftstrom trocknen, feuchtigkeitsdichte Verschlüsse, beim Umfüllen Flüssigkeit nur mit trockenem

<sup>6)</sup> Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. **38**, 741 [1906] (C. 1907 I, 15).

<sup>7)</sup> L. Anschütz u. W. Broeker, B. **59**, 2844 [1926]; K. Hess, B. **63**, 633 [1930]; J. Meisenheimer u. O. Dorner, A. **482**, 154 [1930].

<sup>8)</sup> l. c.

Gasstrom überdrücken!). Wie weit dahin auf die Peroxydbildung Rücksicht zu nehmen ist, vergleiche unten.

Vorschrift: 2 l Rohdioxan werden in einem 3-l-Kolben (Jenaer Glas) mit 25 ccm 37-proz. Salzsäure und 200 ccm Wasser etwa 12 Stdn. unter Durchleiten eines Stickstoffstromes (Bombenstickstoff) am Rückflußkühler im Ölbad auf 115—120° erhitzt (nur Schliffverbindungen). Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit zur Entfernung der Säure und des Wassers mit Ätzkali (in Plätzchenform) geschüttelt. Das Ätzkali wird so lange in kleinen Portionen zugefügt, bis sich bei weiterem Zugeben in der sich bildenden wäßrigen Schicht nichts mehr löst. Nach deren Abtrennen wird nochmals mit Ätzkali behandelt, um die Trocknung möglichst weitgehend durchzuführen. Zur Beseitigung der letzten Spuren an Wasser und Säure und etwa sonst vorhandenen Verunreinigungen wird das Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß mit so viel Natrium (in Würfeln, etwa 10—15 g) am Rückflußkühler gekocht, bis auch nach längerer Zeit (etwa 12 Stdn.) unangegriffenes Natrium in Form blanker Kugeln in der Flüssigkeit schwimmt. Auf Fernhaltung von Sauerstoff kann in diesem Fall verzichtet werden.

Anschließend wird das Dioxan vom Natrium bei normalem Druck unter Verwendung eines gut wirkenden Aufsatzes (z. B. einer Hahnschen Kolonne) abdestilliert. Dabei ist streng auf den Ausschluß jeder Spur von Luftfeuchtigkeit zu achten (Verbindung mit der Außenluft über ein gut wirkendes  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, Vorlage-Kolben vorher in der Wärme getrocknet). Es wird nur die Fraktion aufgefangen, bei welcher der Siedepunkt innerhalb weniger  $\frac{1}{100}$ -Grade konstant bleibt; dieser liegt bei 760 mm bei 101.31° (korr.). Der Schmelzpunkt des so weit gereinigten Dioxans beträgt etwa 11.75°.

Zur völligen Reinigung wird das Dioxan in einer Eis-Kochsalz-Mischung ausgefroren. Das günstigste Ergebnis wird dabei erhalten, wenn man während des Gefrierens die Flüssigkeit dauernd bewegt (Schüttelmaschine) und etwa  $\frac{2}{3}$  der Menge gefrieren läßt. Das Ausfrieren wird so lange fortgesetzt, bis der Schmp. 11.80° des reinen Dioxans erreicht ist, was bei zweckmäßigem Arbeiten meist nach 3-maligem Ausfrieren der Fall ist.

Bei Gegenwart nur geringer Mengen Glykolacetal vereinfacht sich die Reinigung insofern, als die Salzsäurebehandlung fortfallen kann. Das Rohdioxan wird unmittelbar mit Natrium erhitzt (etwa 30—40 g Natrium auf 2 l Rohdioxan). Im übrigen verläuft die Reindarstellung wie beschrieben.

Bezüglich der Handhabung des Dioxans ist folgendes zu sagen. Handelt es sich um die Aufbewahrung während einiger Wochen, so genügt eine Aufbewahrung in Kappenflaschen aus Jenenser Glas, kommt es jedoch auf eine absolute Sauerstofffreiheit an, so schmilzt man zweckmäßig in sauerstofffreiem Stickstoff ein. Unter allen Umständen empfiehlt es sich, nur frisch bereitetes Dioxan zu verwenden. Von größerem Einfluß auf die Reinheit des Dioxans ist die Luftfeuchtigkeit, die unter allen Umständen, vor allem beim Umgießen ferngehalten werden muß. In allen Fällen haben wir die reinen Dioxanpräparate bei Lichtausschluß aufgehoben, ohne allerdings diesen Einfluß besonders geprüft zu haben <sup>8a)</sup>.

### 3) Die Prüfung des Dioxans auf Reinheit.

#### a) Physikalische Methoden.

Konstanz des Schmelzpunktes beim Ausfrieren: Zur Reinigung sowie zur zuverlässigen Ermittlung des Schmelzpunktes wurde die fraktionierte Krystallisation so lange fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt des flüssigen und der des ausgefrorenen Anteils entsprechend Tafel 1 identisch waren; neben den Schmelzpunkten sind für die verschiedenen Fraktionen jeweils die prozentualen Mengenverhältnisse des ausgefrorenen und flüssigen Anteils angegeben.

<sup>8a)</sup> Vergl. dazu H. L. J. Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1460 [1927].

Tafel 1. Fraktionierte Ausfrierung von Dioxan.  
Ausgangsmenge 2500 ccm vom Schmp. 11.52°.

Anzahl der Ausfrierungen	Flüssiger Anteil		Ausgefrorener Anteil	
	%	Schmp.	%	Schmp.
1	36.6	11.07	63.4	11.70
2	45.5	11.55	54.5	11.78
3	33.3	11.68	66.7	11.79
4	34.5	11.78	65.5	11.79 <sub>2</sub>
5	32.6	11.79	67.4	11.80
6	23.0	11.80	77.0	11.80

Nach der 6. Ausfrierung ist das Dioxan sicher rein; 11.80° ist der Schmelzpunkt von reinem Dioxan.

Gleichheit der Kondensations- und Siedetemperatur: Nach der von W. Swietoslawski<sup>9)</sup> angegebenen Methode wird die Reinheit einer Flüssigkeit aus der Größe der Differenz zwischen Siede- und Kondensationstemperatur ermittelt. Unsere Dioxanpräparate ergaben gemäß Tafel 2 eine Temperaturdifferenz von 0.001<sub>5</sub>°. Die Temperaturen wurden, um den Einfluß der Änderung des Luftdrucks auszuschalten, „schrittweise“ mit einem Beckmann-Thermometer nach der von Swietoslawski angegebenen Arbeitsweise bestimmt.

Tafel 2. Bestimmung der Differenz zwischen Siede- und Kondensationstemperatur.

Zeit in Min.	Siedetemperatur	Kondensations-temperatur	Differenz
0		3.672	
2		3.682	
4		3.690	
6		3.695	
8		3.696	
10	3.695		
12	3.701		
14	3.702	(3.702)	0.000
16		3.702	
18	(3.703)	3.702	0.001
20	3.705		
22	3.706	(3.704)	0.002
24		3.704	
26	(3.708)	3.706	0.002
28	3.704		
30	3.707		
32	3.707	(3.704)	0.003
34		3.704	
36	(3.705)	3.704	0.001
38	3.704		
40	3.704		

Mittel: 0.001<sub>5</sub>

<sup>9)</sup> Journ. physic. Chem. 38, 1169 [1934].

Unser Dioxanpräparat fällt somit in die fünfte Gruppe der von Swietoslawski vorgeschlagenen Reinheitsskala, d. h. in die Gruppe, die den bestmöglichen Reinheitsgrad darstellt, wie er bisher für Wasser und Benzol erreichbar ist.

Gleichheit des Dampfdrucks der flüssigen und aus dem Dampf kondensierten Phase: Durch die Bestimmung der Dampfdruckdifferenz zwischen einer flüssigen und aus deren Dampf kondensierten Phase nach der Methode der isothermen Destillation nach M. Ulmann<sup>10)</sup> ist eine weitere Möglichkeit zur Prüfung auf Reinheit gegeben. Auch nach dieser Prüfungsmethode erwies sich unser Dioxan mit einem osmotischen Druck  $< 1$  mm als absolut rein.

### b) Chemische Methoden.

Das nach der angegebenen Vorschrift gereinigte Dioxan ist zur Sicherheit noch auf Abwesenheit von Peroxyd und Aldehyd zu prüfen. Diese Stoffe können als Verunreinigungen noch in so geringer Menge vorhanden sein, daß sie sich in den physikalischen Konstanten nicht mehr äußern, chemisch aber doch noch wirksam sind und somit unter Umständen Meßergebnisse beeinflussen können.

Prüfung auf Peroxyd: Zur Prüfung auf Peroxyd wurde die Benzidinreaktion in der von A. Rieche angegebenen Form<sup>11)</sup> herangezogen sowie eine neu beobachtete empfindliche Reaktion mit Quecksilber. Es wurde festgestellt, daß peroxydhaltiges Dioxan beim kräftigen Schütteln mit Quecksilber sofort unter Bildung von schwarzem Quecksilberoxydul ( $Hg_2O$ ) reagiert<sup>12)</sup>. Da nur kleinste Mengen an Oxydul genügen, um den Quecksilberspiegel zu trüben, so können kleinste Mengen an Peroxyd schnell und sicher erkannt werden.

In besonderen Versuchen mit peroxydreichem Dioxan wurde das Reaktionsprodukt in größeren Mengen dargestellt und durch thermische Zersetzung sowie gravimetrisch analysiert.

0.0130 g Substanz ergaben beim Erhitzen im Zersetzungsgefäß 0.49 mg entspr. 3.8% Sauerstoff, während sich für  $Hg_2O$  3.75% berechnen.

Zur gravimetrischen Bestimmung wurden 50 ccm stark peroxydhaltiges Dioxan, dessen Peroxydgehalt jodometrisch zu 282 mg Sauerstoff pro l bestimmt wurde, mit einer gewogenen Menge Quecksilber erschöpfend geschüttelt und das gebildete Quecksilberoxydul durch verd. Salpetersäure gelöst. Sowohl die gravimetrisch (durch Fällung mit Reinecke-Salz<sup>13)</sup>) bestimmte Menge des in Lösung gegangenen Quecksilbers als

<sup>10)</sup> Ztschr. physik. Chem. **156**, 419 [1931].

<sup>11)</sup> Ztschr. angew. Chem. **44**, 896 [1931]. Eine frisch bereitete Mischung aus gleichen Mengen (je 3 ccm) einer gesättigten Kochsalzlösung und einer gesättigten Benzidinlösung und einem Tropfen einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung (1 Körnchen Salz auf 5 ccm Wasser) werden mit 1—2 ccm Dioxan versetzt. Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Peroxyd an.

<sup>12)</sup> Die Tatsache, daß Quecksilber mit Dioxan-Präparaten bei der Berührung leicht unter Bildung einer schwarzen Substanz reagiert, ist in unserem Laboratorium zuerst von Hrn. Dr. M. Ulmann beobachtet worden. Vergl. dazu W. Ramsay, Ztschr. physik. Chem. **14**, 487 [1894]; G. Bredig u. J. Weinmayer, Ztschr. physik. Chem. **42**, 601 [1903]; G. Bredig u. E. Wilke, Verh. Heidelberg. Naturhist. med. Ver. [N. F.] **8**, 165 [1905]; G. Bredig, Ztschr. Elektrochem. **12**, 585 [1906].

<sup>13)</sup> C. Mahr, Ztschr. analyt. Chem. **104**, 241 [1936].

auch die durch Bestimmung des Gewichtsverlustes des metallischen Quecksilbers gefundene Menge bestätigen unter Berücksichtigung des bekannten Peroxydgehalts des Dioxans die angegebene Zusammensetzung der Quecksilberverbindung.

	Vorgelegte Menge Hg	Zurückgewogene Menge Hg	In Lösung gegangene Menge Hg
1)	2.766 g	2.419 g	0.347 g
2)	2.002 g	1.647 g	0.355 g
	Aus salpeters. Lösung von 2) gravimetrisch 0.263 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$ entspr. ....		0.348 g
	Aus Peroxydgehalt des Dioxans 282 mg $\text{O}_2/l$ und Formel $\text{Hg}_2\text{O}$ berechnet .....		0.364 g

Die Empfindlichkeit der Quecksilberreaktion ist, wie aus Tafel 3 hervorgeht, etwas größer als die der Benzidinreaktion. Trotz dieser Empfindlichkeit bleibt die Reaktion bei ganz frisch bereitetem Dioxan stets aus. Erst nach etwa dreitägigem Stehenlassen in einer gewöhnlichen Schlifflasche bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird die Reaktion schwach positiv, doch ist die Menge des gebildeten Peroxyds dann noch so gering, daß selbst nach 60 Tagen eine Beeinflussung des Schmelzpunktes nicht beobachtet wird.

Tafel 3. Empfindlichkeit der Reaktionen auf Peroxyd und Aldehyd.

Benzidin-Reaktion auf Peroxyd .....	$36 \times 10^{-6}$ Mol Sauerstoff/l
Hg-Reaktion auf Peroxyd .....	$15 \times 10^{-6}$ Mol Sauerstoff/l
Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure auf Aldehyd .....	$75 \times 10^{-6}$ Mol Aldehyd/l

Prüfung auf Aldehyd: Auf Aldehyd prüften wir in bekannter Weise mit fuchsinschwefliger Säure. Die Empfindlichkeit ist gemäß Tafel 3 um ein Geringes kleiner als bei den Peroxydreaktionen.

#### 4) Die Eigenschaften reinen Dioxans.

##### a) Physikalische Konstanten.

Schmelzpunkt: Nach unseren Ermittlungen beträgt der Schmelzpunkt reinen Dioxans:  $11.80 \pm 0.01^0$  (korr.). Die Übereinstimmung mit den neueren Werten des Schrifttums ist nach Tafel 4 befriedigend<sup>14)</sup>.

Siedepunkt: Den Siedepunkt reinen Dioxans bestimmten wir mit dem Swietoslawskischen Differentialebulliometer zu  $101.31^0$  (korr.) bei 760 mm, der praktisch mit dem von E. R. Smith und M. Wojciechowski<sup>15)</sup> angegebenen Wert von  $101.320^0$  bei 760 mm identisch ist.

Dichte: Zur Bestimmung der Dichte wurde ein Dilatometer von etwa 70 ccm Inhalt mit einer Capillare von 1 mm Durchmesser verwendet. Eichung des Pyknometers mit reinem kohlenstoffsaurem Wasser, alle Wägungen auf den leeren Raum reduziert. Die Dichte ergab sich zu  $1.03375 \pm 1 \times 10^{-5}$  g/ccm bei  $20.00^0$ . Wir halten diesen Wert, der höher als die bisher im Schrifttum bekannten Werte liegt, für den richtigen; Dichtebestimmungen von nachweislich reinem Dioxan sind bisher nicht angegeben worden.

<sup>14)</sup> Bezüglich der Methodik der Schmelzpunktsbestimmung vergl. K. Hess u. H. Haber, B. 70, 2205 [1937].

<sup>15)</sup> Bur. Standards Journ. Res. 18, 461 [1937].

Tafel 4. Konstanten von Dioxan nach Angaben des Schrifttums im Vergleich mit den eigenen Messungen.

Autor	Schmp. °	Dichte (20°) g/ccm	Kryoskop. Konstante
L. Anschütz u. W. Broeker <sup>16)</sup> .....	11.0	1.0336	4.950
W. Herz u. E. Lorenz <sup>17)</sup> .....	11.1	1.0330	5.010
K. Hess <sup>18)</sup> .....	11.28	1.0335	4.66
J. Meisenheimer u. O. Dorner <sup>19)</sup> ....	11.42	1.0296	4.75
E. Eigenberger <sup>20)</sup> .....	12.5—13.0	1.0332	—
L. Ebert <sup>4)</sup> .....	11.83 ± 0.05	—	—
W. A. Roth u. Ingr. Meyer <sup>21)</sup> .....	11.8	1.03326 ± 4 × 10 <sup>-5</sup>	4.71 <sup>22)</sup>
L. Deffet <sup>23)</sup> .....	11.85	—	—
A. Kraus u. R. A. Vingee <sup>24)</sup> .....	11.780	—	4.63
H. S. Harned u. J. O. Morrison <sup>25)</sup> ...	11.77 ± 0.01	—	—
F. Hovorka, R. A. Schäfer u. D. Dreis- bach <sup>26)</sup> .....	11.78 ± 0.01	1.03318	—
Eigene Messungen.....	<b>11.80 ± 0.01</b>	<b>1.03375 ± 1.10<sup>-5</sup></b>	<b>4.88 ± 0.01</b>

Brechungsindex:  $n_D = 1.42241 \pm 1 \times 10^{-5}$  bei 20.00° (Eintauchrefraktometer).

Kryoskopische Konstante: Beckmann-Apparatur, Badtemperatur 10.3°, Unterkühlung etwa 0.1°. In Tafel 5 sind die Versuchsergebnisse für Acenaphthen (Schmp. 95°) und Triphenylmethan (Schmp. 91°) wiedergegeben.

Tafel 5. Gefrierpunktskonstanten von Dioxan.

Acenaphthen			Triphenylmethan		
Mol/1000 g	Depress.	K.	Mol/1000 g	Depress.	K.
0.0321	0.153	4.76	0.0510	0.247	4.85
0.0377	0.177	4.70	0.0546	0.263	4.82
0.0716	0.338	4.72	0.0738	0.356	4.82
0.0759	0.353	4.66	0.0822	0.400	4.82
0.1350	0.624	4.62			
0.1621	0.778	4.60			

Die Werte für Triphenylmethan sind über den ganzen Konzentrationsbereich innerhalb der Meßfehler konstant, während sich für Acenaphthen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit zeigt, woraus zu folgern ist, daß bei Acenaphthen Assoziation auftritt. Maßgebend für den Wert der Konstanten sind daher nur die mit Triphenylmethan bestimmten Werte, denen sich die Werte für Acenaphthen mit abnehmender Konzentration nähern. Wir geben daher für die molekulare Gefrierpunktskonstante von reinem Dioxan  $4.83 \pm 0.01^\circ$  an. Dieser Wert weicht von den bisherigen Angaben des Schrifttums (s. Tafel 4)

<sup>16)</sup> B. 59, 2844 [1926]. <sup>17)</sup> Ztschr. physik. Chem. 140, 406 [1929].

<sup>18)</sup> B. 63, 533 [1930]. <sup>19)</sup> A. 482, 130 [1930].

<sup>20)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 130, 75 [1931].

<sup>21)</sup> Ztschr. Elektrochem. 41, 229 [1935]; 39, 35 [1935].

<sup>22)</sup> Aus der Schmelzwärme (—34.25 cal/g) bestimmt.

<sup>23)</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 44, 41 [1935].

<sup>24)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 56, 511 [1934].

<sup>25)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1908 [1936].

<sup>26)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2264 [1936].

nicht unwesentlich ab. Die Ursache für die Abweichung dürfte von Fall zu Fall verschieden sein, sei es, daß das verwendete Dioxan noch nicht den höchsten Reinheitsgrad erreicht hatte, sei es, daß die zur Bestimmung herangezogenen Substanzen ähnlich wie Acenaphthen zur Assoziation neigen. Für die Bestimmung von molekularen Gefrierpunktskonstanten sind stets genügend große Konzentrationsbereiche heranzuziehen.

#### b) Chemisches Verhalten.

Verhalten reinen Dioxans gegen Sauerstoff: Nachdem wiederholt von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen wurde, daß sich beim Stehenlassen von Dioxan an der Luft Peroxyd bildet, war zunächst das Verhalten des reinen Dioxans gegen Luftsauerstoff zu untersuchen. In einer üblichen Schüttelapparatur wurde reines Dioxan mit Sauerstoff (Bombe) kräftig geschüttelt. Eine Sauerstoffaufnahme konnte auch nach 250-stdg. Reaktionsdauer volumetrisch innerhalb der Meßgenauigkeit ( $\pm 0.1$  ccm) nicht, sondern nur jodometrisch festgestellt werden und ergab sich zu 0.15—0.20 ccm auf 50 ccm Dioxan (s. Tafel 6). Wenn auch die Reaktion des reinen Dioxans mit Sauerstoff merklich ist, so ist doch die Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr gering, so daß man reines Dioxan für den praktischen Gebrauch in gut schließenden Kappenflaschen mehrere Wochen praktisch unverändert lagern kann. Bei einem Lagerungsversuch über 8 Wochen (in einer Kappenflasche aus Jenaer Glas) blieb der Schmelzpunkt sogar innerhalb des relativen Fehlers der Schmelzpunktsbestimmung ( $0.002^{\circ}$ ) konstant, Peroxyd- und Aldehydreaktion waren nur schwach positiv geworden. Wesentlich empfindlicher gegen Sauerstoff erweist sich jedoch das Dioxan bei erhöhter Temperatur. 8-stdg. Sieden ( $101^{\circ}$ ) reinen Dioxans im trocknen Luftstrom am Rückflußkühler ließ eine erhebliche Zersetzung schon an der Bräunung der Flüssigkeit erkennen; die Reaktionen auf Peroxyd und Aldehyd sind danach stark positiv. Reines Dioxan, das unter den gleichen Bedingungen, jedoch unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff erhitzt worden war, zeigte weder ein Absinken des Schmelzpunktes, der wie beim Lagerungsversuch konstant geblieben war, noch die Reaktion auf Peroxyd und Aldehyd. Dabei war zur Entlüftung und Fernhaltung des Luftsauerstoffs während des Siedens Stickstoff benutzt worden, der in der Apparatur von Kautsky<sup>27)</sup> mit Pyrogallol bis zur positiven Nachleuchtreaktion<sup>28)</sup> von Silikagel-Trypaflavin vom Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von  $< 10^{-3}$  mm befreit war.

Es geht daraus hervor, daß bei Verwendung von Dioxan bei höheren Temperaturen Sauerstoff unter allen Umständen nach Möglichkeit auszuschließen ist. Andererseits ist zu folgern, daß bei Ausschluß von Sauerstoff Dioxan selbst in der Wärme entgegen der von Timmermans sowie Simon und Fehér geäußerten Ansichten weder einer Isomerisierung noch einer Bildung polymorpher Formen<sup>29)</sup> unterliegt.

Die Feststellungen über die Sauerstoffaufnahme beziehen sich nur auf das reine Dioxan. Nach Tafel 6 unter Versuch 2 ist die aufgenommene Menge Sauerstoff bei Gegenwart von nur 0.02 Gew.-% Acetaldehyd in 250 Stdn.

<sup>27)</sup> H. Kautsky u. H. Thiele, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **152**, 342 [1926].

<sup>28)</sup> H. Kautsky u. A. Hirsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 126 [1935].

<sup>29)</sup> Die von Simon und Fehér angeblich beobachtete Bildung einer polymorphen Form des Dioxans durch Schwefelsäure halten wir für die Bildung einer Additionsverbindung zwischen Dioxan und Schwefelsäure; vergl. A. Faworski, l. c.



Tafel 6. Oxydation verschiedener Dioxanpräparate durch Schütteln mit Sauerstoff.

Präparat	Aufgenommene Menge Sauerstoff in 250 Tagen in ccm/l l Dioxan
Reines Dioxan (Schmp. 11.80°) .....	4
Reines Dioxan + 0.02 Gew.-% Acetaldehyd .....	10
Rohdioxan, anfängl. Peroxydgehalt 32.6 ccm/l.....	48

beim Schüttelversuch auf das Doppelte gestiegen, und unter Versuch 3, bei dem ein technisches Präparat (I.-G. Farben) zur Anwendung kam, wurde unter den gleichen Bedingungen an Sauerstoff ein 10-mal größerer Betrag als beim reinen Dioxan aufgenommen.

Tafel 7. Eigenschaften von Dioxan-Präparaten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung.

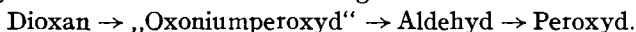
Nr.	Dioxan-Präparat	Schmp. ° C	Peroxyd- sauerstoff mg/l
1	Rohdioxan der I.-G. Farben A.-G. (hergestellt aus Äthylenglykol).....	weit unter 11	100—250
2	Präp. 1, über Natrium erhitzt und fraktioniert.....	11.45	39
3	Präp. 1, Acetale mit HCl verseift, anschl. mit Natrium erhitzt und fraktioniert .....	11.72	0.5
4	Präp. 3, 2 Wochen gelagert (Doppelschliffflasche) ..	11.71	27
5	Präp. 3, aber bis zur Konstanz des Schmelzpunkts ausgefroren.....	11.80	0.5
6	Präp. 5, 5 Wochen gelagert (Doppelschliffflasche) .	11.80	2
7	Höchstgereinigtes Dioxan der Fa. Haardt u. Co. (Exluan 07) .....	11.72	46

In Tafel 7 sind verschiedene Präparate in bezug auf ihren Schmelzpunkt und ihren Peroxydgehalt zusammengestellt, woraus hervorgeht, daß der Peroxydgehalt in gewissen Grenzen auf den Schmelzpunkt ohne Einfluß ist (vergl. Präp. 3, 4 und 7). Andererseits geht aber aus Tafel 9, Präp. 3, 4, 5 und 6, deutlich hervor, daß in Bestätigung der Schüttelversuche die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme stark vom Schmelzpunkt abhängt, indem das Präp. 3 vom Schmp. 11.72° mit einem Peroxydgehalt von 0.5 mg Sauerstoff/l nach zweiwöchiger Lagerung 27 mg Sauerstoff/l enthält, während das höherschmelzende Präp. 5 mit dem gleichen anfänglichen Gehalt an Peroxyd von 0.5 mg Sauerstoff/l selbst nach 5 Wochen erst einen Peroxydsauerstoffgehalt von 2 mg/l besaß. Es ist daraus zu folgern, daß neben dem auf den Schmelzpunkt nur wenig Einfluß ausübenden Peroxydgehalt noch eine andere Verbindung als Verunreinigung in Betracht kommt, die sowohl den Schmelzpunkt herabdrückt als auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme stark begünstigt.

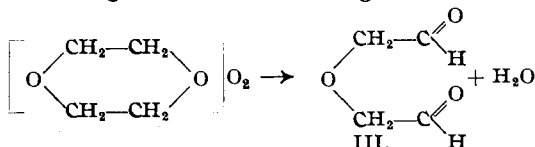
##### 5) Zur Frage der Reaktion zwischen Dioxan und Sauerstoff.

Auf Grund der im vorangehenden gemachten Feststellungen sind zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen: 1) das Dioxan reagiert unmittelbar mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds, das sich in sekundärer Reaktion zu einem Aldehyd umwandelt, der seinerseits die Sauerstoffempfindlichkeit des Systems erhöht. 2) Dioxan verwandelt sich primär in einen Aldehyd,

der mit Sauerstoff zu Peroxyd reagiert, und dessen weitere Umwandlungsprodukte zur Sauerstoffempfindlichkeit des Systems beitragen. Die Beobachtung, daß die Aldehydreaktion des reinen Dioxans bei der Berührung mit Luftsauerstoff zeitlich vor der Peroxydreaktion eintritt, macht die zweite Annahme wahrscheinlich, zumal da, wie aus Tafel 3 hervorgeht, die Peroxydreaktion empfindlicher ist als die Aldehydreaktion. Da sich weiterhin nachweisen läßt, daß reines Dioxan bei Abwesenheit von Luftsauerstoff keinen Aldehyd bildet, so liegt die Annahme nahe, daß die Bildung von Aldehyd mit einer Sauerstoffaufnahme durch das Dioxan gekoppelt ist, bei der Peroxydbildung primär noch nicht auftritt. In diesem Zusammenhang hat eine von N. A. Milas<sup>30)</sup> und A. Rieche<sup>31)</sup> gemachte Annahme besonderes Interesse, nach der bei der Autoxydation von Äthern zunächst labile Vorverbindungen „Oxoxyde“ (Rieche) bzw. „dative or oxonium peroxyde“ (Milas) sich bilden, ähnlich, wie es bei der Autoxydation von Benzaldehyd oft diskutiert wurde. Milas nimmt weiter an, daß diese Verbindung zunächst in einen Aldehyd übergeht, aus dem dann im Laufe weiterer Folgereaktionen erst Peroxyd entsteht. Die Reaktionsfolge ist also nach Milas:



Diese Annahme erscheint für das Dioxan auf Grund der obigen Beobachtungen experimentell bestätigt. Die Bildung einer Vorverbindung zwischen Sauerstoff und Äthersauerstoff wird beim Dioxan deshalb noch besonders verständlich, weil bei diesem Doppeläther die Neigung zur Bildung von Anlagerungsverbindungen besonders ausgeprägt ist, wie aus der Bildung einer großen Zahl gut definierter Oxoniumverbindungen z. B. mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , Schwefelsäure, Pikrinsäure usw. hervorgeht. Ob der in Frage stehende Aldehyd, den Milas aus den Oxydationsprodukten isoliert hat<sup>32)</sup>, Glykolaldehyd ist oder gemäß der Umsetzung:



Dioxoäthyläther (III) oder noch eine andere Verbindung ist, mag zunächst dahingestellt bleiben. Es handelt sich wahrscheinlich um denselben Stoff, der in weniger reinen Präparaten (s. Tafel 7, Präp. 1, 2, 3, 4 und 7) den niedrigen Schmelzpunkt und die geringe Haltbarkeit bewirkt. Über den Mechanismus der an die Aldehydbildung anschließenden Peroxydbildung, bei der die von Wieland<sup>33)</sup>, A. M. Clover<sup>34)</sup>, Milas<sup>30)</sup>, Rieche<sup>35)</sup> u. a. diskutierten Vorgänge zu berücksichtigen sind, soll vorerst keine weitere Aussage gemacht werden, da die Frage außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit liegt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an den einen von uns sowie für die Unterstützung der Arbeit durch Lieferung größerer Mengen Dioxan.

<sup>30)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 223 [1931].

<sup>31)</sup> l. c.

<sup>32)</sup> Die Versuche von Milas müßten mit reinem Dioxan wiederholt werden.

<sup>33)</sup> W. Wieland u. H. Wiegler, A. **481**, 316 [1923].

<sup>34)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1107 [1922].

<sup>35)</sup> Ztschr. angew. Chem. **44**, 896 [1931]; **49**, 101 [1936]; **50**, 520 [1937]; **51**, 707 [1938], sowie die Monographie: „Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik“, Enke, Stuttgart 1936.