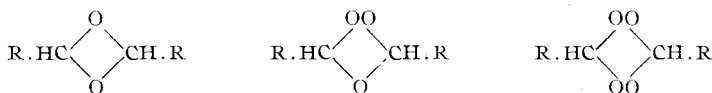


**326. Alfred Rieche und Richard Meister: Über Äthylidendiperoxyd (XII. Mitteil. über Alkylperoxyde).**

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Leipzig u. Erlangen.]  
(Eingegangen am 6. Oktober 1939.)

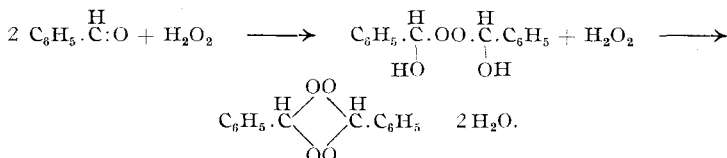
Bei der Untersuchung der Aldehyd- und Ketonperoxyde zeigte sich, daß nahezu alle Aldehyd-Analoga der Peroxyde erhalten werden können. Nur monomere Aldehyd- oder Ketonperoxyde der allgemeinen Formeln  $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C < \begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \end{matrix} \\ \diagup \\ R \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C < \begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \end{matrix} \\ \diagup \\ R \end{matrix}$  sind nicht bekannt und erscheinen uns als nicht existenzfähig. Den in der Literatur beschriebenen „monomeren“ Aldehydperoxyden ist diese Konstitution stets fälschlich zugeschrieben worden. Wenn sie wirklich vorübergehend bei irgendwelchen Reaktionen entstehen sollten, so ist zu erwarten, daß sie sich sofort dimerisieren oder in höher polymere cyclische Peroxyde verwandeln bzw. in Carbonsäuren umlagern. Es wurde früher bereits eine systematische Übersicht der bisher bekannten cyclischen Alkylperoxyde gegeben<sup>1)</sup>. Entsprechend den dimeren, trimeren, tetrameren und polymeren Aldehyden existieren jeweils analoge Peroxyde, die also mehrfachmolekularen Aldehyden entsprechen, bei denen ein, mehrere oder alle Sauerstoffatome durch die —OO-Gruppe ersetzt sind.

Den dimeren Aldehyden entsprechen bei Ersatz eines Sauerstoffatoms durch die Peroxydgruppe die Ozonide, deren ursprünglich von Staudinger aufgestellte Konstitutionsformel von uns durch vergleichende physikalisch-chemische Untersuchung mit Peroxyden und durch Synthese sichergestellt wurde<sup>2)</sup>. Sind beide Sauerstoffatome durch Peroxydgruppen ersetzt, so kommt man zu den dimeren Alkylidenperoxyden.



Die cyclischen Aldehydperoxyde können sämtlich aus Aldehyden gewonnen werden, wie in früheren Abhandlungen bereits ausgeführt wurde.

Erstmalig wurde ein Aldehyddiperoxyd von A. v. Baeyer und V. Viliger aus Benzaldehyd, Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol gewonnen<sup>3)</sup>, dessen Konstitution als Dibenzaldiperoxyd sichergestellt ist. Die Autoren vermuteten, daß die Bildung in Anlehnung an die Reaktion des Chlorals in folgender Weise vor sich geht: Zunächst entsteht Dioxydibenzylperoxyd, das mit einem weiteren Molekül  $H_2O_2$  reagiert und unter Wasserabspaltung Dibenzaldiperoxyd bildet

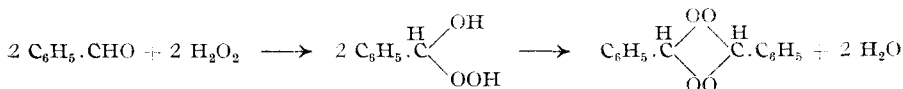


<sup>1)</sup> A. Rieche, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik, Enke, Stuttgart 1936, S. 16.

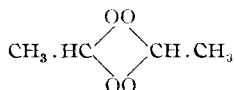
<sup>2)</sup> A. Rieche u. R. Meister, Angew. Chem. **45**, 441 [1932]; H. Sauthoff, Dissertat. Erlangen 1932; R. Meister, Dissertat. Erlangen 1934, S. 22.

<sup>3)</sup> B. **33**, 2484 [1900].

Auf Grund früherer Untersuchungen wissen wir, daß Aldehyde, wenn ein Mol.-Verhältnis von 1:1 vorliegt, sich an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Oxyalkylhydroperoxyden anlagern<sup>4)</sup>. Oxyalkylhydroperoxyde vermögen aber mit wasserabspaltenden Mitteln Alkyldiperoxyde zu liefern. Auf diese Weise wurde vor längerer Zeit das polymere Äthylidendiperoxyd hergestellt<sup>5)</sup>. Es wäre also auch im Falle des Benzaldehyds möglich, daß das dimere Benzalperoxyd durch Kondensation zweier Moleküle Oxybenzylhydroperoxyd entsteht:



v. Baeyer und Villiger führten die Reaktion auch mit Wasserstoffperoxyd, Acetaldehyd und Schwefelsäure durch. Dabei erhielten sie ein Öl, das sich nach dem Erhitzen und Abkühlen in eine äußerst explosive krystalline Masse verwandelte, die sie als Äthylidendiperoxyd ansprachen:

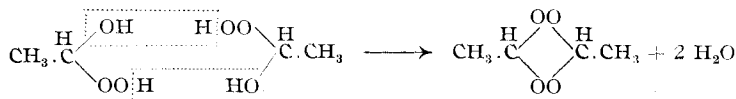


Das Produkt wurde wegen seiner großen Gefährlichkeit nicht weiter untersucht. Wir möchten aber annehmen, daß die krystalline Masse zu wesentlichen Teilen aus dimerein, neben polymerem Äthylidendiperoxyd bestand. Das von Wieland und Wingler<sup>6)</sup> beschriebene, aus Bis-[ $\alpha$ -oxyäthyl]-peroxyd durch Erwärmen oder längeres Aufbewahren erhaltene, hochexplosive, zähe Harz, das die Autoren in Analogie zum Dibenzaldiperoxyd als dimeres Äthylidendiperoxyd auffaßten, halten wir für ein polymeres Äthylidendiperoxyd. Allerdings wird dieses, wie auch das von uns auf verschiedene Weise erhaltene polymere Äthylidendiperoxyd, gewisse Anteile Dimeres enthalten haben.

Es wurde von uns bereits früher<sup>5)</sup> das eigenartige Verhalten des polymeren Äthylidendiperoxyds bei der Explosion beschrieben und die Vermutung ausgesprochen, daß in einem weniger explosiven harzartigen Polymeren krystallines, niedrigermolekulares eingebettet ist, das beim Reiben immer wieder zu lokal in der Masse begrenzten Explosionen führt. Dabei wurde auch die Umwandlung des Polymeren in eine niedrigere Polymerisationsstufe beobachtet.

Wir haben nun nach neuen Wegen gesucht, das dimere Äthylidendiperoxyd in reinem Zustande und gefahrlos zu gewinnen.

Da, wie bereits erwähnt, die Behandlung von Oxyäthylhydroperoxyd in Äther mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu polymerem Äthylidendiperoxyd führt, wurde versucht, bei wesentlich tieferer Temperatur in Dimethyläther mittels Phosphorperoxyds Wasser abzuspalten.

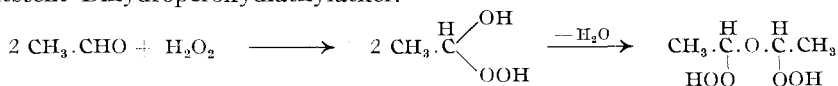


<sup>4)</sup> Rieche, B. **64**, 2328 [1931].

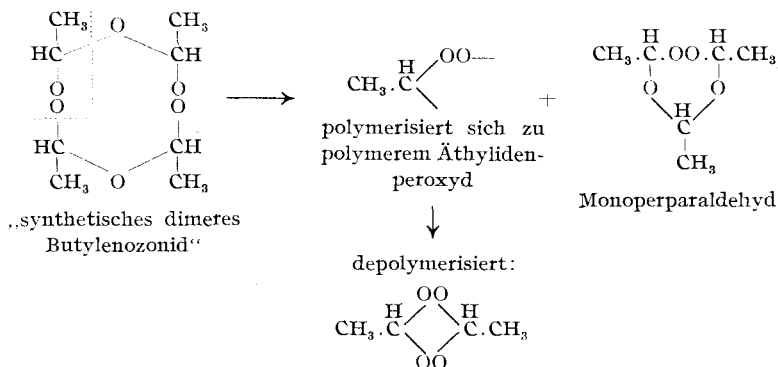
<sup>5)</sup> Rieche u. Meister, B. **64**, 2335 [1931].

<sup>6)</sup> A. **431**, 315 [1923].

Die Reaktion geht dann aber in ganz anderer Richtung. Unter diesen Bedingungen veräthern 2 Mol. Oxyäthylhydroperoxyd miteinander, und es entsteht Dihydroperoxydiäthyläther.



Einen unerwarteten Erfolg hatten wir gelegentlich einer Herstellung des früher beschriebenen<sup>7)</sup> Monoperparaldehyds durch Erhitzen des sogenannten „synthetischen dimeren Butylenozonids“. Aus 2 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol. Wasserstoffperoxyd wurde in bekannter Weise Di-oxyäthylperoxyd erhalten, das unter dem Einfluß von Phosphorperoxyd in ätherischer Lösung in „synthetisches dimeres Butylenozonid“ überging. Dieses erlitt, wie bereits früher berichtet, durch vorsichtiges Erhitzen im Vak. eine Spaltung, wobei Monoperparaldehyd abdestillierte. Die Spaltreaktion wurde seinerzeit als „Krackung“ des labilen 10-Rings formuliert. Als Nebenprodukt hinterließ polymeres Äthylidendiperoxyd.



Gelegentlich einer solchen „Krackung“ setzte sich, nachdem der Monoperparaldehyd bei einer Badtemperatur von 60–70° übergegangen war, im weiteren Verlauf der Destillation bei einer etwas höheren Badtemperatur (80°) in Kühler und Vorlage eine weiße krystalline Masse ab, die zunächst für Perparaldehyd gehalten wurde. Der Schmelzpunkt lag jedoch wesentlich höher. Eine vorsichtig mit einem Holzstäbchen entnommene Probe erwies sich im Gegensatz zum Perparaldehyd als äußerst explosiv. Ein kleines Kryställchen durchschlug beim Drücken mit dem Metallspatel unter Feuererscheinung glatt einen Tonteller. Eine ähnlich hohe Brisanz haben wir bisher nur beim Tetraoxymethylendiperoxyd beobachtet<sup>8)</sup>. Die Verbindung detonierte auch beim Erhitzen äußerst heftig.

Die eisblumenartig verfilzten Nadelchen wurden mit Äther aus Kühler und Vorlage herausgelöst, der Äther vorsichtig verdunstet, es wurde abgutscht und mit Äther gewaschen und auf diese Weise reines dimeres Äthylidendiperoxyd erhalten. Der Körper besitzt einen acetaldehydähnlichen, stechenden Geruch. Eine kleine Probe auf dem Uhrglas stehen gelassen, ist nach etwa 10 Min. verdunstet, die Verbindung besitzt einen sehr hohen Dampfdruck.

<sup>7)</sup> A. Rieche u. R. Meister, B. **65**, 1274 [1932].

<sup>8)</sup> Rieche u. Meister, B. **66**, 722 [1933].

Die Wärmespaltung des polymeren Äthylidenperoxyds konnte stets mit demselben Erfolg wiederholt werden. Allerdings traten öfters heftige Detonationen ein, so daß die Reaktion nur mit kleinen Mengen unter allen Vorsichtsmaßregeln gegen die Splitter der Apparatur vorgenommen werden darf. Es ist sicher möglich, das nach dem Abdestillieren des Monoperparaldehyds hinterbleibende, hauptsächlich aus polymerem Äthylidenperoxyd bestehende Öl allmählich durch Erhitzen zum größten Teil in dimeres Äthylidenperoxyd zu verwandeln, denn es gehen beim Erhitzen immer wieder weitere Anteile über. Das Polymere zerfällt also in der Wärme allmählich unter Depolymerisation in das flüchtige Dinere. Das hinterbleibende Öl wird immer empfindlicher, so daß schon eine geringe Erschütterung zur Detonation führen kann. So sollte einmal nach einer Unterbrechung die Destillation wieder aufgenommen werden. Da erfolgte bereits beim Einklemmen der Apparatur, die etwa 2 g Öl enthielt, eine heftige Detonation unter Feuererscheinung. Die ganze Apparatur wurde in kleinste Splitter und feinen Staub zerschlagen. Im Abzug wurden trotz geöffneter Fenster die starken Deckenscheiben zertrümmert. Die größte Menge des Dimeren, die wir auf einmal gewannen, waren etwa 500 mg.

Das Peroxyd schmolz bei 63° ohne Zersetzung. Beim Abkühlen und Wiederschmelzen wurde derselbe Schmelzpunkt gefunden. Es galt nun, durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Reaktionen zu beweisen, daß tatsächlich das vermutete Diäthylidendiperoxyd vorlag.

Da die Substanz flüchtig ist, bestand die Möglichkeit, eine Mikro-CH-Bestimmung nach Pregl durchzuführen, indem die Substanz vorsichtig in den heißen Teil des Verbrennungsrohres gedunstet wurde. Zwar trat stets zum Schluß der Verbrennung im Schiffchen eine leichte Verpuffung ein, doch wurden auf Diäthylidendiperoxyd genau stimmende Werte erhalten. Es hat sich übrigens wiederholt gezeigt, daß bei der Verbrennung explosiver Peroxyde, deren Verpuffung nur zu flüchtigen Produkten führt, trotz zum Schluß eintretender Verpuffung richtige Analysen erhalten werden, wenn das kalte Ende des Rohres genügend lang ist und wenn nach der Verpuffung mit dem Brenner ganz vorsichtig in der Nähe des Blasenjäblers angefangen, langsam nach vorn wandernd erhitzt wird. Eine Mikro-Naßverbrennung nach Lieb und Krainich, die sich für die Analyse der explosiven Peroxyde ausgezeichnet bewährt hat, ergab dieselben Kohlenstoffwerte.

Die große Flüchtigkeit des Peroxyds läßt eigentlich mehr auf das Vorliegen der monomeren Form schließen. Aber die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab 117 (ber. für Dimeres 120). Es könnte ein höheres Mol.-Gew. durch die Assoziation zweier Moleküle des Monomeren vorgetäuscht worden sein, besonders weil Peroxyde in Lösung zur Assoziation neigen. Da aber auch in Dioxan bei verschiedenen Konzentrationen das gleiche Mol.-Gew. gefunden wurde, möchten wir annehmen, daß die dimere Form des Äthylidenperoxyds vorliegt.

Diäthylidendiperoxyd ist gegen hydrolytische Einflüsse verhältnismäßig beständig, was auch auf die Ringstruktur schließen läßt. Bei längerem Erwärmen mit Wasser wird es nicht merklich zersetzt, sogar mit 25-proz. Phosphorsäure kann es auf dem siedenden Wasserbad stundenlang unzersetzt am Rückflußkühler erwärmt werden. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, leicht löslich jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Verbindung besitzt für ein mit so viel Peroxydgruppen beladenes Ringsystem überraschend geringe Oxydationswirkungen. Die jodometrische Bestimmung in alkohol. Lösung lieferte nur 2.7% aktiven Sauerstoff statt 26.7%. Nun haben wir oft beobachtet, daß Alkylperoxyde, wenn sie bei der Hydrolyse nicht Wasserstoffperoxyd geben, mit Jodwasserstoff höchst unvollständig reagieren. Das ist z. B. beim Dimethylperoxyd der Fall<sup>9)</sup>. Bessere Ergebnisse werden sonst mit Titantrichlorid erhalten, wobei das Peroxyd zweckmäßig in Äther aufgenommen und die Lösung mit wäbr. Titantrichloridlösung behandelt wird. Auch diese Methode versagte hier völlig, es wurde nur 1% aktiver Sauerstoff gefunden! Diese Befunde sind nur so zu erklären, daß einmal der 6-Ring gegen chemische Agentien recht beständig ist und daß er, wenn einmal gespalten, eher zur intramolekularen Abgabe des Sauerstoffs, als zur Bildung von Essigsäure neigt. Das polymere Äthylidenperoxyd hydrolysiert begreiflicherweise leichter, daher werden jodometrisch 70—80% der Theorie an aktivem Sauerstoff erfaßt. Beim Tetraoxymethylen-diperoxyd konnte übrigens auch nur die Hälfte des vorhandenen aktiven Sauerstoffs analytisch nachgewiesen werden.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des kristallisierten Äthylidenperoxyds.

Eine Ätherlösung von 1 Mol. Wasserstoffperoxyd und 2 Mol. Acetaldehyd, die 2 Tage über etwas geglühtem Natriumsulfat gestanden hat (Di-oxyäthylperoxyd), wird nach der Filtration bei Eiskühlung mit Phosphor-pentoxyd versetzt (20 g auf 200 ccm Lösung) und 15 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Nach dem Abgießen vom P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird die Lösung mit Capillare bei 20° abgedunstet und der Rückstand noch 2 Stdn. bei 20°/15 mm evakuiert. Das nun vorliegende dimere Butylenozonid wird bei 70° Badtemperatur und vermindertem Druck verkrackt. Bei 40—45°/14 mm destilliert roher Per-paraldehyd in die mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlagen über. Die Destillation kommt bald zum Stillstand. Der Rückstand an dickflüssigem Öl ist ziemlich erheblich.

Steigert man nun die Badtemperatur auf 80°, so gerät das Öl wieder ins Sieden. Im Kühler setzen sich, zunächst vereinzelt, bald jedoch in solcher Menge Kryställchen ab, daß das Kühlrohr verstopft wird. Man unterbricht, nimmt das im Kölbchen zurückgebliebene Öl in Äther auf und gießt die Lösung aus, um sie sobald wie möglich zu vernichten. Erst nach der Entfernung des gefährlichen Rückstandes wird die Krystallmasse aus dem Kühler mit Äther herausgelöst. Beim Eindunsten der Ätherlösung scheidet sich das Äthylidenperoxyd wieder in schönen Kryställchen ab und wird durch Abnutschen und Waschen mit wenig kaltem Äther rein und trocken erhalten.

### Analysen.

a) Verbrennung nach Pregl.

4.472, 5.057 mg Subst.: 6.632, 7.365 mg CO<sub>2</sub>, 2.696, 2.938 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 40.41, 39.72, H 6.75, 6.50.

b) Mikro-Naßverbrennung.

6.580 mg Subst.:

Vorgelegt: 6.29 ccm  $n_{10} = 12.58$  ccm  $n_{20}$  Ba(OH)<sub>2</sub>

Zurücktitriert: 3.85 ccm  $n_{20}$  HCl

Verbr. 8.73 ccm  $n_{20}$  Ba(OH)<sub>2</sub>

entspr. 2.619 mg C = 39.80% C. Ber. C 39.98.

<sup>9)</sup> Rieche u. Brumshagen, B. **61**, 951 [1928].

Molekulargewichtsbestimmungen.

- a) 0.1217 g Sbst. in 14.11 g Benzol (K = 5100):  $\Delta t$ : 0.377°. Mol.-Gew. ber. 120, gef. 117.  
 b) in Dioxan (K = 4950).  
 1. Einwaage. 0.1140 g Sbst. in 16.565 g Dioxan:  $\Delta t$ : 0.267°.  
 2. „ 0.0665 g Sbst.:  $\Delta t$ : 0.162°. Mol.-Gew. gef. 127, 123.

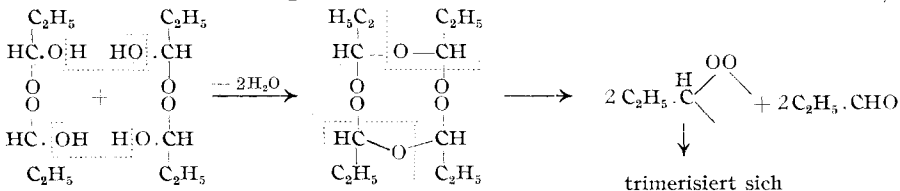
Aktiver Sauerstoff.

- a) Jodometrische Bestimmung.  
 0.1031 g Sbst. wurden, in wenig Alkohol gelöst, in 45° warme HJ-Lösung gegeben. Nach 2-stdg. Stehenlassen im verschlossenen Kolben wurden verbraucht: 3.56 cem  $n_{10}$ -Thiosulfat, entspr. 2.9 mg O = 2.76 % akt. Sauerstoff. Ber. 26.7 %.  
 b) Bestimmung mittels Titantrichlorids.  
 0.1011 g Sbst. wurden in 50 cem peroxyd freiem Äther gelöst, diese Lösung in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 35 cem TiCl<sub>3</sub> 9 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und danach noch 14 Stdn. stehen gelassen. Die Schichten wurden dann im kleinen Scheidetrichter getrennt, die ätherische Schicht mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser gewaschen und dieses Waschwasser mit der wäßr. Schicht vereinigt. Das überschüssige TiCl<sub>3</sub> titrierte man schließlich mit FeCl<sub>3</sub>-Lösung zurück (KSCN als Indicator). Verbraucht: 1.4 cem  $n_{10}$ -TiCl<sub>3</sub>, entspr. 1.1 mg O = 1.08 % O.

327. Alfred Rieche und Richard Meister: Über Tripropylidentriperoxyd (XIII. Mittel. über Alkylperoxyde).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Leipzig u. Erlangen.]  
 (Eingegangen am 6. Oktober 1939.)

Schon vor längerer Zeit wurde mitgeteilt, daß das Di-oxypropylperoxyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OO} \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{HO} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , das aus Propionaldehyd und Wasserstoffperoxyd leicht erhältlich ist, einer Umwandlung unterliegt, wobei es explosiv und reicher an aktivem Sauerstoff wird. Die Umwandlung konnte seinerzeit durch Stehenlassen der ätherischen Lösung über Phosphorperoxyd und längeres Behandeln des Rückstandes im Vak. beschleunigt werden<sup>1)</sup>. Es wurde damals schon vermutet, daß Tripropylidentriperoxyd entstanden sei. Hierbei wurde monomeres oder dimeres synthetisches Propylenozonid als Zwischenprodukt angenommen, das zur Abspaltung von Propionaldehyd neigt. Der hinterbleibende Propylidenperoxydrest müßte sich dann trimerisieren<sup>2)</sup>.



Damit würde die Bildung des Tripropylidentriperoxyds ganz der Bildung des Diäthylidentriperoxyds der voranstehenden Abhandlung und der Bildung des polymeren Äthylidenperoxyds<sup>3)</sup> entsprechen. Auffällig ist nur, daß hier anscheinend eine Trimerisierung eintritt.

Die Verhältnisse konnten damals nicht sicher geklärt werden, da die eindeutige Herstellung reinen Tripropylidentriperoxyds auf dem angedeuteten Wege aus Di-oxypropylperoxyd nicht wieder gelang.

<sup>1)</sup> A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff 1931, S. 57.

<sup>2)</sup> l. c. S. 82.

<sup>3)</sup> Rieche u. Meister, B. 64, 2335 [1931].