

Molekulargewichtsbestimmungen.

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

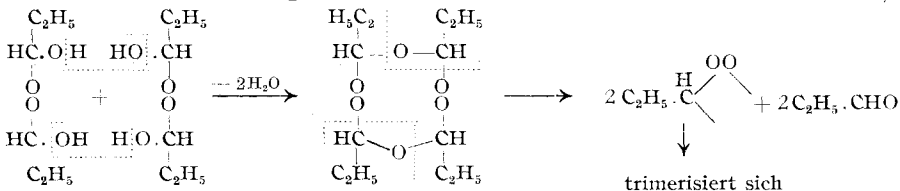
Aktiver Sauerstoff.

- 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 CO₂-Atmosphäre mit 35 cem TiCl₃ 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 CO₂-gesättigtem Wasser gewaschen und dieses Waschwasser mit der wäßr. Schicht vereinigt. Das überschüssige TiCl₃ titrierte man schließlich mit FeCl₃-Lösung zurück (KSCN als Indicator). Verbraucht: 1.4 cem n_{10} -TiCl₃, 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 werden¹⁾. 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 trimerisieren²⁾.



Damit würde die Bildung des Tripropylidentriperoxyds ganz der Bildung des Diäthylidentriperoxyds der voranstehenden Abhandlung und der Bildung des polymeren Äthylidenperoxyds³⁾ 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.

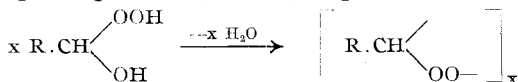
¹⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff 1931, S. 57.

²⁾ l. c. S. 82.

³⁾ Rieche u. Meister, B. 64, 2335 [1931].

Man erhält zwar aus Di-oxypropylperoxyd, das übrigens infolge Abgabe von Propionaldehyd nie frei von Oxy-propylhydroperoxyd anfällt, durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 in ätherischer Lösung Öle, deren Analyse ungefähr auf Propylenozonid stimmt und die sich beim Erhitzen im Vak. unter Abgabe von Propionaldehyd weiter verwandeln, doch handelt es sich hier nicht um einheitliche Produkte. Der bei der Herstellung des Äthylidenperoxyds erfolgreich beschrittene Weg führte hier also nicht zum Ziel.

Eine weitere Methode zur Gewinnung von Alkylidenperoxyden besteht in der Wasserabspaltung aus Oxyalkylhydroperoxyden³⁾:

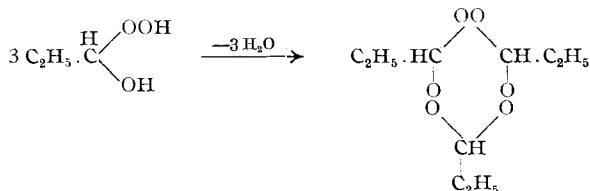


Auf diesem Wege konnte nun aus Oxypropylhydroperoxyd ohne Schwierigkeit Propylidenperoxyd gewonnen werden.

Läßt man äquimolekulare Mengen von Wasserstoffperoxyd und Propionaldehyd in Äther einige Tage stehen und behandelt die Lösung längere Zeit mit Phosphorperoxyd bei etwa $0-5^\circ$, so erhält man nach dem Abdunsten des Äthers und Erwärmen im Vak. ein Öl, das etwas dünnflüssiger ist als Glycerin und ähnlich stechend riecht wie Äthylidenperoxyd. Das Öl ist äußerst explosiv, jedoch nicht so brisant wie Diäthylidendiperoxyd. Auch gegen Reibung ist das Peroxyd sehr empfindlich. Gibt man einen Tropfen auf einen Tonteller, so löst der geringste Druck mit dem Glasstab eine Detonation aus.

Das Peroxyd ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Dichte beträgt 1.089 bei 20° , der Brechungsindex n_D^{20} 1.43903. Bei entsprechender Vorsicht läßt es sich nach der Pregl'schen Mikromethode verbrennen. Die Analyse stimmt genau auf $C_3H_6O_2$.

Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan ergaben eindeutig die 3-fache Molekülgröße. Dem Propylidenperoxyd ist also die 3-fache Molekülgröße zuzuerteilen:



Aus den Daten für Brechungsindex und Dichte ergibt sich die Mol.-Refr. 53.612.

Unter Zugrundelegung der Werte der Atomrefraktion für 6 Äthersauerstoffatome berechnet sich für Tripropylidentriperoxyd 51.417. Es errechnet sich also eine Exaltation von 2.195, die dem Vorhandensein von 3 Peroxydgruppen im Molekül entspricht. An reinen Alkylperoxyden wurde früher die Exaltation der Peroxydgruppe gegenüber Äthersauerstoff je nach der Art der anhaftenden Alkylgruppen von 0.65—0.75 bestimmt⁴⁾. Für Tripropylidentriperoxyd errechnet sich 0.73.

Um das Vorhandensein des 9-Rings weiterhin zu erhärten, wurde der Parachor errechnet. Die Oberflächenspannung beträgt bei 20° 32.94 dyn/cm. Daraus ergibt sich ein Parachor von 483.8. Errechnet wird 487.8⁵⁾.

⁴⁾ Rieche, B. **62**, 218 [1929]; s. a. Lederle u. Rieche, B. **62**, 2573 [1928].

⁵⁾ Das Inkrement für den Peroxydsauerstoff wurde von uns zu 21.3 bestimmt.

Es ergibt sich also eine Ringkonstante von ~ 4 , was nach Mumford und Phillips etwa einem 7-Ring entsprechen würde. Bei der Ungenauigkeit der Methode käme ebensogut auch ein 9-Ring in Frage.

Der 9-Ring des Tripropylidentriperoxyds ist gegen hydrolytische Spaltung weniger beständig als der 6-Ring des Diäthylidendi-peroxyds. Trotzdem ist eine vollständige Hydrolyse mit Säuren zu Propionaldehyd und H_2O_2 nicht möglich. Es wird nach der jodometrischen Methode hierbei nur etwa die Hälfte der berechneten Menge an Wasserstoffperoxyd gefunden. Bei der Einwirkung von Alkali geht der größte Teil (etwa 75%) in Propionsäure über.

Tripropylidenperoxyd ist dem trimeren Acetonperoxyd isomer, das sich aus Wasserstoffperoxyd und Aceton unter dem Einfluß starker Säuren bildet. Während aber Acetonperoxyd auch in der dimeren Stufe auftreten

kann, z. B. wenn aus Ozoniden $R \cdot C \begin{array}{l} \text{H} \diagup \text{OO} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ von 1.1'-Dimethyl-äthylenen

der sich dimerisierende Rest $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OO} \diagdown \\ \diagdown \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zur Abspaltung kommt, und auch das Mesityloxyd sowie das Lävulinsäureperoxyd nur in der dimeren Form vorkommt, scheint beim Propylidenperoxyd die trimere Stufe bevorzugt zu sein.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Propylidenperoxyds.

Durch Hinzufügen der äquimolaren Menge reinen Propylaldehyds zu ätherischer Wasserstoffperoxydlösung wurde zunächst eine Lösung von Oxypropylhydroperoxyd hergestellt. Nach 2-tägigem Aufbewahren im Eisschrank wurden unter Kühlung mit Eis etwa 20 g Phosphorperoxyd (auf 200 ccm Lösung) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 8 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Der Äther wurde dann im Vak. bei 20° abgedunstet und der Rückstand 1 Stde. bei $60-70^{\circ}$ und 1 Stde. bei $90-95^{\circ}/15$ mm evakuiert. Das nach großem Substanzverlust zurückbleibende klare Öl ist recht beständig und läßt sich im verschlossenen Kölbchen im Exsiccator ohne nennenswerte Veränderung längere Zeit aufbewahren. Ein 4 Wochen altes Präparat erwies sich optisch und chemisch als fast unverändert.

5.090 mg Sbst.: 9.123 mg CO_2 , 3.540 mg H_2O .

$C_9H_{18}O_6$. Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.88, H 7.78.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) in Dioxan (von uns empirisch ermittelte Gefrierpunktskonstante: 4620). 0.1239 g Sbst. in 16.465 g Dioxan: Δ : 0.162°. Gef. Mol.-Gew. 215. Ber. für 3-fache Molekülgröße 222.

Aktiver Sauerstoff: 0.1009 g Sbst. wurden in alkohol. Lösung zu 45° warmer HJ-Lösung gegeben. Nach 48 Stdn. wurden verbraucht: 13.5 ccm n_{10} -Thiosulfat (Nullbestimmung berücksichtigt), entspr. 10.8 mg O = 10.7 % akt. Sauerstoff. Ber. 21.6 %, gef. 50 % d. Th.

(Die Jodausscheidung ist nach 48 Stdn. noch nicht zu Ende.)

Spaltung mit Alkali: 0.1568 g Sbst. wurden mit 35 ccm n_{10} -NaOH im Kölbchen mit Rückflußkühler, der mit einem CaO-Rohr verschlossen war, auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach 3 Stdn. waren noch unzeretzte Anteile vorhanden, die erst durch Kochen über freier Flamme in Lösung gingen. Man titrierte die unverbrauchte Lauge mit n_{10} -HCl zurück. Verbr.: 15.8 ccm n_{10} -NaOH, entspr. 116.6 mg Propionsäure = 74% der Theorie.