

²⁾ Siehe auch z. B. O. Schumm, Ztschr. physiol. Chem. 172, 43 [1927], über Fehlresultate beim Blutnachweis durch peroxydhaltigen Äther.

es aber, für die Zwecke der Narkose völlig peroxyd-freien Äther zu verwenden, da hier durch einen Peroxydgehalt unangenehme Nebenwirkungen eintreten³⁾. Wegen der Häufigkeit der gefährlichen Ätherexplosionen erscheint es angebracht, einmal die verschiedenen Bedingungen der Bildung von Ätherperoxyden, den Mechanismus der Autoxydation der Äther, sowie die chemische Natur der dabei entstehenden Peroxyde zusammenfassend zu erörtern.

Einige Bemerkungen über Nachweis und Entfernung des „Ätherperoxyds“ seien vorangestellt. Zum Nachweis der Peroxyde in Äther sind verschiedene Verfahren angegeben worden, von denen nur die neueren Literaturstellen mitgeteilt werden sollen⁴⁾. Hier sei nur noch das folgende, äußerst empfindliche Verfahren empfohlen, das auf der Fähigkeit peroxydhaltigen Äthers beruht, Benzidin in starker Kochsalzlösung bei Gegenwart von Spuren von Ferrosalz zu Benzidinblau zu oxydieren⁵⁾:

5 cm³ einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Benzidin (Benzidin reinst D. Ap. V.) werden mit 5 cm³ gesättigter Kochsalzlösung gemischt und mit einigen Tropfen einer äußerst verdünnten Ferrosulfatlösung versetzt (ein Körnchen FeSO₄ von Stecknadelsknopfgröße in etwa 5 cm³ Wasser gelöst). Ein oder zwei Tropfen schwach peroxydhaltigen Äthers zu dieser Mischung gefügt, geben nach einigen Minuten eine deutliche Blaufärbung, stärker peroxydhaltiger Äther gibt diese sofort. Die Reaktion ist empfindlicher als der Nachweis mit Titansulfat und die Chromsäureprobe. Während bei der üblichen jodometrischen Bestimmung auch bei Abwesenheit peroxydischen Sauerstoffs allmählich etwas Jod abgeschieden wird, bleibt die Benzidinlösung bei gleichlangem Stehen farblos.

Zur Entfernung des Peroxyds sind verschiedene Verfahren empfohlen worden, die aber zum Teil nicht immer von sicherem Erfolg sind, besonders wenn sie die Reduktion der Peroxyde zum Ziele haben⁶⁾. So reagiert auch Hydrosulfit und Natronlauge nur langsam mit dem Peroxyd. Am bequemsten und sichersten ist die Beseitigung mit Ferrosalz, wie sie von Brandt⁷⁾ empfohlen wurde. Hier handelt es sich nicht um eine reduktive Zerstörung des Peroxyds, sondern um eine katalytische Zersetzung. Das „Ätherperoxyd“ verhält sich hier wie verschiedene Alkylperoxyde, die bekanntlich unter dem Einfluß von Ferrosalzen — wie ja auch Hydroperoxyd — katalytische Spaltung, und zwar in Form einer intermolekularen⁸⁾ oder intramolekularen⁹⁾ Oxydoreduktion erleiden.

Stark peroxydhaltiger Äther kommt bei kurzem Schütteln mit Ferrosulfatlösung ins Sieden — so heftig ist die katalytische Disproportionierung unter Wärmeentwicklung — und nach wenigen Minuten befindet sich keine Spur Peroxyd mehr im Äther. Allerdings enthält der Äther jetzt die Zersetzungsprodukte der Peroxyde, vor allem Acetaldehyd und Essigsäure. Die Säure ist durch Destillation über Alkalicarbonat zu entfernen. Falls auch der Aldehyd entfernt werden soll, oxydiert man ihn am besten durch Schütteln mit Chromsäurelösung, wäscht alkalisch und destilliert über Alkalicarbonat.

Nicht jede Äthersorte unterliegt gleichschneller Oxydation beim Aufbewahren. Meistens ist die Peroxydbildung nur gering, aber häufig bilden sich diese in ständig zunehmender Menge. Besonders typisch ist die Beobachtung von Brandt (a. a. O.), wonach von den Peroxyden befreiter Äther in kurzer Zeit immer wieder peroxydhaltig wurde.

Um die Ursachen hierfür aufzufinden, wurden verschiedene Proben Äther der Oxydation durch Luftsauerstoff unterworfen. Es steht fest, daß das Licht die Oxydation sehr beschleunigt. Die zu oxydierenden Proben wurden in farblosen Gläsern dem Tageslicht ausgesetzt. Gewöhnlicher Äther des Handels zeigt schon nach einigen Stunden deutliche Peroxydreaktion, während ein reiner, absoluter Äther, unter Luftzutritt aber Feuchtigkeitsausschluß belichtet, auch nach einem Tage noch keine Spur Peroxyd gebildet hatte. Größerer Feuchtigkeitsgehalt förderte die Peroxydbildung nicht, sondern hemmte diese zunächst.

Die beschleunigende Wirkung des Lichtes ist vor allem den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben. Reiner Äther absorbiert allerdings erst im äußersten Ultraviolett in Wellenbereichen, für die gewöhnliches Glas nicht mehr durchlässig ist. Weil aber nur das Licht solcher Wellenlängen wirksam sein kann, das absorbiert wird und andererseits reiner Äther in Glasgefäßen verhältnismäßig langsam oxydiert wird, so müssen wir an das Vorhandensein eines Sensibilisators im gewöhnlichen Äther denken. Die Versuche ergaben, daß hier in erster Linie der Acetaldehyd als Überträger in Frage kommt. Bei Zusatz geringer Spuren von Acetaldehyd zu reinem, absolutem Äther gibt dieser schon nach zwei Stunden Belichtungszeit eine intensive Peroxydreaktion. So erklärt es sich nun auch, weshalb regenerierter, ehemals peroxydhaltiger Äther besonders rascher weiterer Oxydation unterliegt. Bei der Zerstörung der Peroxyde entsteht unter anderem Acetaldehyd, der aufs neue rasche Peroxydbildung einleitet. Auch Formaldehyd vermag die Peroxydbildung zu beschleunigen, doch nicht so stark wie Acetaldehyd.

Dem Acetaldehyd könnte einmal die Rolle eines Sensibilisators zukommen, oder er könnte selbst zu einem Moloxyd oxydiert werden, das seinen aktiven Sauerstoff auf den Äther überträgt. Aldehyde lagern ja Sauerstoff an unter Bildung außerordentlich reaktionsfähiger Moloxyde von sehr hohem Oxydationspotential. Wahrscheinlich wirkt der Acetaldehyd bei der Ätheroxydation eben sowohl sensibilisierend wie auch als Sauerstoffüberträger. Praktisch ergibt sich

³⁾ Nitardy u. Tapley, Chem. Ztrbl. 1929, I, 263. J. Nolle, ebenda 1928, II, 1122. W. Bourne, ebenda 1927, I, 315.

⁴⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 1083. L. Brandt, Chem.-Ztg. 51, 981. Ferrothiocyanatprobe: Middleton u. Hymas, Chem. Ztrbl. 1928, I, 2635; neben H₂O₂: King, ebenda 1929, II, 24; Journ. chem. Soc. London 1929, 738. Chromsäureprobe: Leffman u. Pines, Chem. Ztrbl. 1930, I, 3212; 1930, II, 2020. Quant. Bestimmung: Winkle u. Christiansen, ebenda 1930, I, 1664. D. A. B. VI, S. 39.

⁵⁾ Ohne Kochsalz tritt keine Blaufärbung ein, die Lösung wird dann schwach braun. Die Reaktion geht auch mit H₂O₂ und hat daher mit der „Benzidinreaktion“, die bei einer frischen Mischung von H₂O₂ mit Formaldehyd (G. Woker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1024) oder CH₃OOH + CH₂O (A. Rieche, ebenda 62, 2467) ohne Kochsalzzusatz eintritt, nichts zu tun. Sie entspricht vielmehr dem ganz ähnlichen Nachweis der Entstehung eines Oxydationspotentials durch photodynamische Wirkung fluoreszierender Farbstoffe (K. Noack, Ztschr. f. Botan. 12, 273).

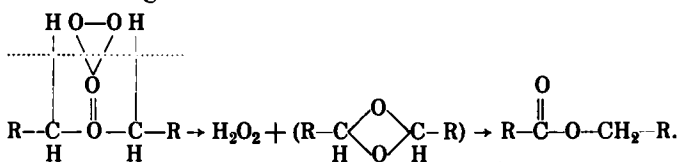
⁶⁾ Eine vollständige Entfernung des Peroxyds soll nach den Angaben des D. R. P. 478 388, Kl. 12 o, mit Hilfe von Benzidin oder seinen Substitutionsprodukten gelingen.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1927, 981.

⁸⁾ Disproportionierung von Diäthylperoxyd: Wieland u. Chrometzka, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1028 [1930].

⁹⁾ Disproportionierung von Oxydiäthylperoxyden: A. Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2647.

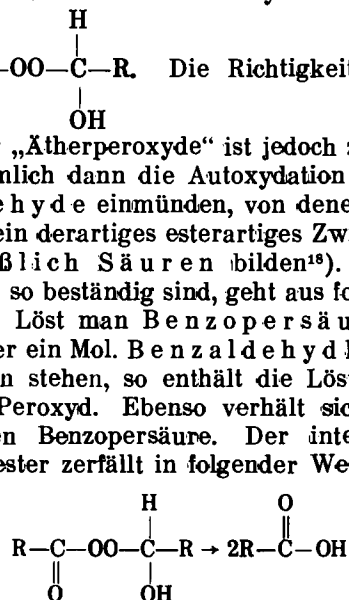
eine labile Anlagerungsverbindung von Ozon an Äther, welche H_2O_2 abspaltet. Über ein hypothetisches Zwischenprodukt geht dann unter Wanderung eines H-Atoms die Esterbildung vor sich:



Die Autoxydation verschiedener reiner Äther unter Feuchtigkeitsausschluß mit und ohne Katalysatoren wurde neuerdings von N. A. Milas (a. a. O.) untersucht. Wenn er auch andere Anschauungen über den Ablauf des Reaktionsmechanismus als Wieland entwickelt, so nimmt doch Milas (wie vorher auch King) an, daß als erste Zersetzungsprodukte der Ätheroxydation Monoxyalkylhydroper-

oxyde $\text{R}-\text{C}(\text{OH})-\text{OO}-\text{H}$ entstehen, die sich dann mit Aldehyd zum Dioxyalkylperoxyd kombinieren können. Bei einigen seiner zahlreichen Autoxydationsversuche unter Feuchtigkeitsausschluß isolierte Milas Peroxyde, die recht explosiv waren, und stellte bei allen übereinstimmend fest, daß sich H_2O_2 zu Aldehyd im Verhältnis 1:1 darin befand und nicht 1:2 wie in Di-oxyalkylperoxyden. Er vermutet, daß seine Peroxyde Persäureester von Alkyldenglykolen

sind: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OO}-\text{C}(\text{OH})-\text{R}$. Die Richtigkeit dieser Formulierung für „Ätherperoxyde“ ist jedoch zu bezweifeln. Es müßte nämlich dann die Autoxydation der Äther in die der Aldehyde einmünden, von denen wir wissen, daß sie über ein derartiges esterartiges Zwischenprodukt ausschließlich Säuren bilden¹⁸⁾. Daß solche Perester nicht so beständig sind, geht aus folgendem Versuch hervor: Löst man Benzopersäure in Äther, fügt etwas über ein Mol. Benzaldehyd hinzu und läßt einige Stunden stehen, so enthält die Lösung nur noch Spuren von Peroxyd. Ebenso verhält sich auch Acetaldehyd gegen Benzopersäure. Der intermediär entstehende Perester zerfällt in folgender Weise:



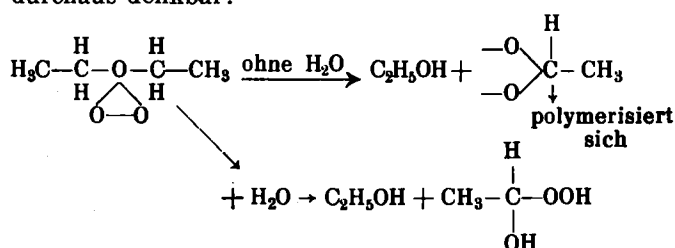
Bei allen Versuchen, die chemische Natur der „Ätherperoxyde“ zu klären, darf ein Umstand nicht unberücksichtigt gelassen werden: Die oft ganz enorme Explosivität der Ätherückstände sowie ihre häufig große Empfindlichkeit gegen Wärme und Stoß. Alle bisher in die Erörterung einbezogenen Peroxyde zeigen diese Eigenschaften nicht. Von den in Betracht kommenden Verbindungen besitzen nur Alkyldenperoxyde eine so große Explosivität und

Empfindlichkeit: $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$. Solche Alkyldenperoxyde

können aus den entsprechenden Di-oxyalkylperoxyden leicht entstehen. Wieland und Winkler¹⁹⁾ erhielten aus Di-oxyäthylperoxyd durch freiwillige Um-

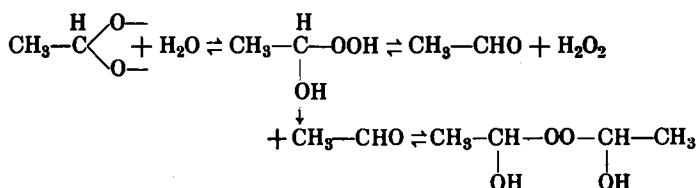
wandlung Äthylidenperoxyd, und Rieche²⁰⁾ aus Dioxypropylperoxyd Propylidenperoxyd $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})_2)_2$, sowie Rieche und

Meister²¹⁾ aus Oxyäthylhydroperoxyd durch Wasserabspaltung mit P_2O_5 mehrfach molekulares Äthylidenperoxyd. Diese Verbindungen liefern wie die Ätherückstände von Milas beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Acet- bzw. Propylaldehyd und H_2O_2 im Verhältnis 1:1 und ähneln in ihren Eigenschaften den Ätherückständen durchaus²¹⁾. Allerdings werden nie reine Alkyldenperoxyde vorliegen, sondern stets Gemische mit Oxyalkylperoxyden. Bei der Autoxydation wird auch nicht ausschließlich eine bestimmte Reaktion vor sich gehen, sondern mehrere nebeneinander, die in ihrer Richtung durch den Wassergehalt des Äthers beeinflußt werden. Beim Vorhandensein von viel Wasser ist mit dem Auftreten von Alkyldenperoxyden nicht zu rechnen, hier werden Oxyalkylperoxyde überwiegen. In absolut trockenem Äthyläther ist aber auch eine direkte Bildung von Äthylidenperoxyden durchaus denkbar:



Es ist bemerkenswert, daß auch Ozonide unter Umständen allmählich in Alkyldenperoxyde übergehen²²⁾. So erhält man Äthylidenperoxyd aus mehrfach molekularem Butylenozonid unter ähnlichen Bedingungen wie aus Di-oxyäthylperoxyd.

Bei einem primären Auftreten von Äthylidenperoxyd im Diäthyläther wäre unter der Mitwirkung von Wasser mit folgenden hydrolytischen Vorgängen zu rechnen:



Umgekehrt wird auch ersichtlich, wie aus Oxyäthylperoxyden Äthylidenperoxyd entsteht, das sich übrigens nicht immer schon im Äther zu bilden braucht, sondern auch im isolierten Ätherückstand etwa durch Erwärmen aus Oxyperoxyden entstehen kann. Die einzelnen Phasen des obigen Reaktionsschemas sind in den beiden Richtungen der Pfeile experimentell verwirklicht worden.

Ob Alkyldenperoxyde als erste Umlagerungsprodukte der Äthermolexyde auftreten oder erst sekundär aus Di-oxyalkylperoxyden unter Abspaltung von Acetaldehyd und Wasser oder aus Oxyalkylhydroperoxyden unter Abspaltung von Wasser entstehen, bleibt noch zu entscheiden. Jedenfalls sind sie wohl den meisten Verdampfungsrückständen oxydierten Äthers beigemischt und bilden die Veranlassung für deren hohe Explosivität. [A. 114.]

²⁰⁾ „Alkylperoxyde und Ozonide usw.“ S. 81.

²¹⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen von A. Rieche u. R. Meister.

²²⁾ A. Rieche u. H. Sauthoff, Ztschr. angew. Chem. 44, 590 [1931].

¹⁸⁾ H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2356 [1921].

¹⁹⁾ LIEBIGS Ann. 431, 315 [1923].