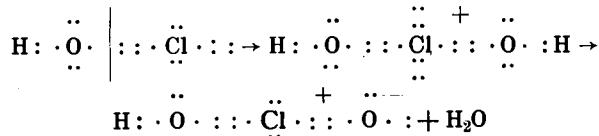
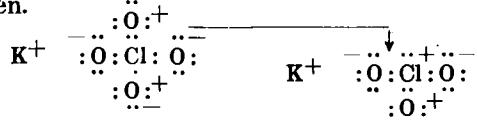


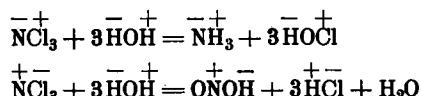
positive Ladungen haben, die Valenzelektronen des Stickstoffs viel mehr Affinität für den Kern haben als die Valenzelektronen des Phosphors. Sauerstoff hat dieselbe Gruppe innerhalb der Valenzelektronenschale wie Stickstoff, und Chlor dieselbe Gruppe wie Phosphor. Also sollte es möglich sein, daß das Valenzelektronenpaar zwischen Chlor und Sauerstoff in unterchloriger Säure bei Chlor sowohl wie bei Sauerstoff in einer chemischen Reaktion bleibt. Dies würde ein positives Hydroxyl geben, das mit einem Paar von „unshared“-Elektronen der unterchlorigen Säure sich verbinden könnte. Das Chlor der unterchlorigen Säure würde so positiv sein und der Sauerstoff semipolar durch Abspaltung von einem Wasserstoffion. Die Wiederholung dieses Prozesses würde ein Chlorsäureion geben:



Wenn Kaliumchlorat in Kaliumperchlorat übergeht, scheint es, daß die drei semipolaren Sauerstoffatome eines Moleküls des Chlorates an drei andere Moleküle übergehen.  $\ddots +$

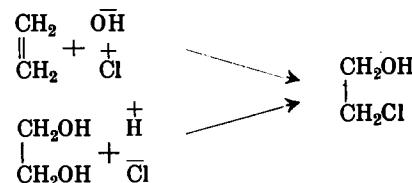


Die ersten Vermutungen von J. J. Thompson über die Rolle der Elektronen in den chemischen Verbindungen war, daß ein Elektron aus einem Atom in ein anderes übergeführt wird, und dann die Atome durch elektrische Anziehung zusammengebunden werden. Auf Grund dieser Ideen ist eine elektronische Theorie von Falk und Nelson, Stieglitz, Fry, L. W. Jones und mir aufgestellt worden. Nach dieser Theorie sollte es zwei Stickstofftrichloride geben. Der Stickstoff des einen würde negativ, der des anderen positiv sein. Hydrolyse des einen sollte Ammoniak und unterchlorige Säure geben; das andere sollte in Chlorwasserstoff und salpetrige Säure übergeführt werden:

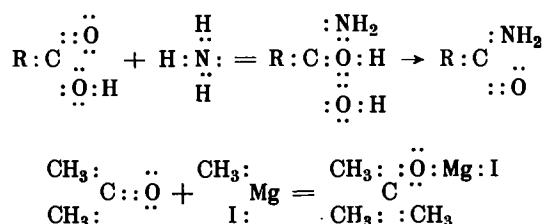


Zehn Jahre lang habe ich mit Hilfe talentvoller Assistenten vergebens die zweite Verbindung gesucht.

Auch das Chlorhydrin ist identisch, wenn es entweder aus Athylen und positivem Chlor der unterchlorigen Säure oder aus Glykol und dem negativen Ion des Chlorwassersstoffs gebildet wird:



Nach diesen Tatsachen scheint es, als seien „Elektromere“ wegen Verschiedenheiten der Kovalenzen unmöglich. Nichtdestoweniger wird die Potentialität der Kovalenzen sehr wichtig. Wenn eine Wasserstoff- oder Metallverbindung sich an ein Aldehyd oder Keton addiert, so gehen der Wasserstoff oder das Metall je an den Sauerstoff, der bei der Reaktion negativ wird und den anderen Teil der Verbindung mit dem Kohlenstoff verbindet.



Auf der Basis der ersten Theorie von Thompson haben einige Chemiker Oxydation als den Verlust eines Elektrons definiert. Dies ist nur dann ganz richtig, wenn ein Metallion gebildet wird. Es ist auch teilweise richtig, wenn ein Atom potential-positiv wird. Der Kohlenstoff des Methans ist potential-negativ, der des Kohlendioxys potential-positiv. Aber in jedem Fall hat der Kohlenstoff vier Kovalenzen. Er hat nicht mehr Elektronen in der einen Verbindung als in der anderen.

Wir haben dann wenigstens drei verschiedene Arten der Oxydation: 1. Überführung der Elektronen. 2. Addieren des positiven Hydroxyls. 3. Überführung von semipolarem Sauerstoff. [A. 106.]

[A. 106.]

## Ätherexplosionen und „Ätherperoxyd“. Die Autoxydation der Äther.

Von Privatdozent Dr. ALFRED RIECHE, Erlangen.  
Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingeg. 1. Juli 1931.)

Von den verschiedensten Seiten ist über die Explosion von Abdampfrückständen des Äthyläthers berichtet worden<sup>1)</sup>). Übereinstimmend wurde festgestellt, daß es sich dabei stets um den Verdampfungsrückstand *p e r o x y d h a l t i g e n* Äthers handelte. Die Explosionen ereigneten sich meistens beim Erhitzen des Rückstandes über die Temperatur des siedenden Wassers hinaus, in einzelnen Fällen aber wurde auch durch Erschütterungen, ja sogar durch Berührung der explosive Zerfall ausgelöst. Aber nicht nur Äthyläther selbst, sondern auch seine Homologen, sowie andere Stoffe mit ätherartig gebundene-

nem Sauerstoff, ganz besonders z. B. *Dioxan*, unterliegen der Oxydation an der Luft unter Bildung explosiver Peroxyde. Geringe Mengen des Verdampfungsrückstandes peroxydhaltiger Äther detonieren häufig aus geringem Anlaß mit ungeheurer Gewalt, und man sollte sich daran gewöhnen, wenn man Äther zu verdampfen gedenkt, stets erst eine Probe auf Peroxyde zu machen. Die Verwendung peroxydhaltigen Äthers als Lösungsmittel, selbst wenn er nicht vollständig verdampft wird, ist auch deswegen zu verwerfen, weil die Peroxyde auf die gelösten Stoffe stark oxydierend wirken. Das ist z. B. bei der heute häufig geübten Extraktion ungesättigter Verbindungen aus Naturstoffen besonders zu beachten<sup>2).</sup> Von größter Wichtigkeit ist

<sup>1)</sup> Z. B. Berthelot, Bull. Soc. chim. France 36, 72 [1881]. Brühl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2858 [1895]. v. Neander, Chem.-Ztg. 26, 407 [1902]. Brandt, ebenda 51, 981 [1927]. Demus, Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928]. Herbig, Chem.-Ztg. 52, 243 [1928]. Nolte, Ztschr. angew. Chem. 43, 979 [1930]. Hetzel, ebenda 44, 388 [1931].

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

es aber, für die Zwecke der Narkose völlig peroxydfreien Äther zu verwenden, da hier durch einen Peroxydgehalt unangenehme Nebenwirkungen eintreten<sup>3)</sup>. 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 sollen<sup>4)</sup>. 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 oxydieren<sup>5)</sup>:

5 cm<sup>3</sup> einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von Benzidin (Benzidin reinst D. Ap. V.) werden mit 5 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung gemischt und mit einigen Tropfen einer äußerst verdünnten Ferrosulfatlösung versetzt (ein Körnchen FeSO<sub>4</sub> von Stecknadelknopfgröße in etwa 5 cm<sup>3</sup> 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 haben<sup>6)</sup>. So reagiert auch Hydrosulfit und Natronlauge nur langsam mit dem Peroxyd. Am bequemsten und sichersten ist die Beseitigung mit Ferrosalz, wie sie von Brandt<sup>7)</sup> 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 — kata-

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

<sup>4)</sup> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 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: Winkler u. Christiansen, ebenda 1930, I, 1664. D. A. B. VI, S. 39.

<sup>5)</sup> Ohne Kochsalz tritt keine Blaufärbung ein, die Lösung wird dann schwach braun. Die Reaktion geht auch mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und hat daher mit der „Benzidinreaktion“, die bei einer frischen Mischung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Formaldehyd (G. Woker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1024) oder CH<sub>3</sub>OOH + CH<sub>2</sub>O (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).

<sup>6)</sup> Eine vollständige Entfernung des Peroxyds soll nach den Angaben des D. R. P. 478 388, Kl. 120, mit Hilfe von Benzidin oder seinen Substitutionsprodukten gelingen.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1927, 981.

lytische Spaltung, und zwar in Form einer intermolekularen<sup>8)</sup> oder intramolekularen<sup>9)</sup> 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 Zersetzungprodukte 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 Ultraviolet 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

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

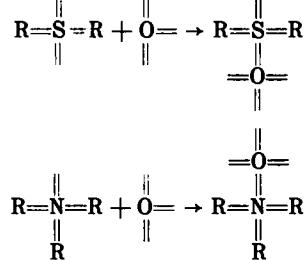
<sup>9)</sup> Disproportionierung von Oxydialkylperoxyden: A. Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2647.

jedenfalls, daß ein Äther dann besonders stark zur Peroxydbildung neigen wird, wenn er von vornherein aldehydhaltig war. Auch nach der Entfernung der Peroxyde wird dieser Äther immer wieder neue Peroxyde bilden, wenn nicht der Aldehyd und etwa vorhandene ungesättigte Stoffe, die ähnlich wie Aldehyd wirken, sorgfältig entfernt wurden. Aldehydfreiheit ist also zunächst die wichtigste Forderung, die an einen guten Äther zu stellen ist. Alle sonst vorgeschlagenen Verfahren, wie das Aufbewahren in Gefäßen mit bestimmten Überzügen oder über Katalysatoren, sowie das Zufügen von Stabilisatoren<sup>10)</sup> können das Grundübel, den Aldehydgehalt, nicht vollständig beseitigen.

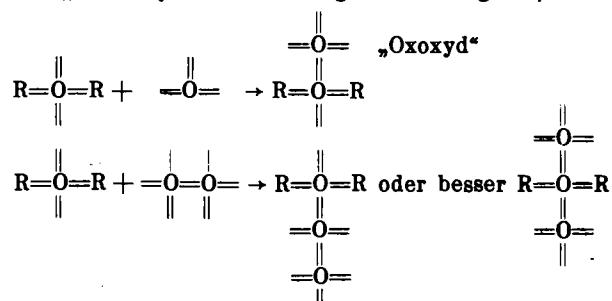
Mit der chemischen Kennzeichnung des Ätherperoxyds und dem Mechanismus dieser Autoxydationsreaktion haben sich bereits verschiedene Forscher beschäftigt. Übereinstimmend wird die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd festgestellt, doch ist seine Menge im Vergleich zum vorhandenen organischen Peroxyd gering. Wiederholt ist in den Veröffentlichungen von „Äthylperoxyd“ die Rede. Damit ist wohl Äthylhydroperoxyd  $C_2H_5—OOH$  oder Diäthylperoxyd  $C_2H_5—OO—C_2H_5$  gemeint, Verbindungen, die bestimmt nicht im autoxydierten Äther vorkommen.

Nach Ansicht aller Autoren bildet sich immer zunächst ein Anlagerungsprodukt des Sauerstoffs an das Äthersauerstoffatom, wobei meist die Bildung von Oxoniumverbindungen mit dieser Addition in Parallel gesetzt wird. Das ist aber nicht ganz richtig, da der vierwertige Sauerstoff nur als Oxoniumion vorkommt<sup>14)</sup>. Die Anlagerung eines Sauerstoffatoms oder -moleküls kann wohl am besten durch Elektronenformeln zum Ausdruck gebracht werden:

Atome mit unvollständigem Oktett lagern sich an andere mit vollständiger Achterschale an und erhalten dabei selbst ein vollständiges Oktett, wobei wohl polare Moleküle aber keine Ionen (Oxoniumverbindungen) entstehen. Es sei hier nur an die Bildung der Sulfoxide und Aminoxide erinnert, welche durch Anlagerung von Sauerstoff an Sulfide und Amine entstehen:



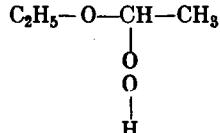
Es ist anzunehmen, daß auch Sauerstoffverbindungen wie Äther und Alkohole Sauerstoffatome oder Moleküle in ganz ähnlicher Weise zu allerdings wohl sehr labilen „Oxoxyden“ anzulagern vermögen<sup>12</sup>):



Diese labilen Verbindungen können ihren vermutlich besonders aktiven Sauerstoff an andere Moleküle ab-

geben oder auch an eine andere Stelle des eigenen Moleküls übertragen. Das letztere dürfte bei der Autoxydation der Äther der Fall sein.

Experimentell ist der Frage nach der chemischen Natur des im Abdampfrückstand enthaltenen „Ätherperoxyds“ erst Clover<sup>13)</sup> nähergetreten. Er nahm für den ölichen, explosiven Verdampfungsrückstand — entstanden durch Umlagerung eines primären Additionsproduktes von  $O_2$  an Äther — folgende Konstitution an:



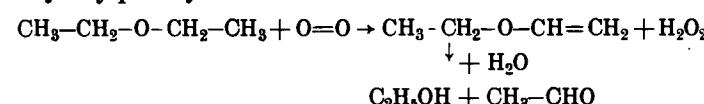
Der beobachtete Zerfall des Peroxyds in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{CHO}$  verträgt sich gut mit dieser Formulierung. Zwischen Acetaldehyd und  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegt also ein Verteilungsverhältnis von 1 : 1 vor, welches auch neuerdings von H. King<sup>14)</sup> in autoxydiertem Äther festgestellt wurde, der darum  $\text{Oxyethylhydroperoxyd}$   $\text{CH}_3\text{CH(OH)OOH}$  als Autoxydationsprodukt des

Äthyläthers annimmt. Auch bei der Autoxydation von trockenem und reinem Äther wurde von N. A. Milas (a. a. O. S. 231) dasselbe Verteilungsverhältnis 1:1 gefunden. Die von H. Wieland<sup>15)</sup> untersuchte Rückstandsprobe von autoxydiertem Äther bestand dagegen zum größten Teil aus Di-oxyäthylperoxyd  $\text{CH}_3\text{—CH—OO—CH—CH}_3$ . Wieland stellt sich



die Bildung von Di-oxyäthylperoxyd folgendermaßen vor:

Luftsauerstoff dehydriert unter Bildung von  $H_2O_2$  den Äther zu Äthylvinyläther, welcher hydrolytisch in Acetaldehyd und Äthylalkohol zerfällt. Der Acetaldehyd addiert dann  $H_2O_2$ , unter Bildung von Di-oxväthylperoxyd:



So würde auch das Vorkommen geringer Mengen Vinyläther im Äther erklärt werden können. Allerdings soll dieser Vinyläther nach King<sup>10</sup>) auch in frisch hergestelltem, noch nicht oxydiertem Äther zu finden sein und vom Vinylalkohol herstammen. Zur Autoxydation der Äther durch molekularen Sauerstoff steht die Oxydation durch Ozon in naher Beziehung. F. G. Fischer<sup>11</sup>), der diese Reaktion untersuchte, erhielt neben Hydroperoxyd und Aldehyd in erster Linie Ester. (Esterbildung findet übrigens in geringem Maße auch bei der Einwirkung von Luftsauerstoff statt, ClO<sub>2</sub> ver. a. O<sub>2</sub>). Zunächst bildet sich nach Fischer

<sup>10)</sup> Siehe z. B. E. Merck, D. R. P. 468 020, Kl. 120; Chem. Ztrbl. 1929, I, 2798.

11) A. Rieche, „Alkylperoxyde und Ozonide, Studien über peroxydatische Sauerstoffe“, Steinkopff, Dresden, S. 97.

12) A. Rieche, a. a. O. S. 98, 123, 162. N. A. Milas, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 223 [1931] macht sich von der Addition von Sauerstoff an Äther ähnliche Vorstellungen. Er nennt solche Anlagerungsverbindungen „*Dativ-peroxyde*“.

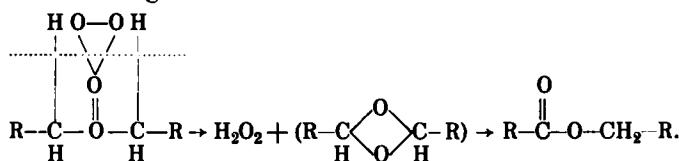
nennt solche Anlagerungsverbindungen „Dauv-peroxyde“.  
18) Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1107; 46, 419; Chem. Ztrbl. 1923, I, 646; 1924, I, 1919.

1925, 1, 646; 1924, 1, 1819.  
14) Journ. chem. Soc. London 1929, 738; Chem. Ztrbl. 1929, II, 24.

<sup>15)</sup> Wieland u. Wiegler, LIEBIGS Ann. 431, 316 [1923].  
<sup>16)</sup> Nature 120, 843 [1927]; Chem. Ztrbl. 1928, I, 1203.

<sup>17)</sup> LIEBIGS Ann. 476, 233 [1929].

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:



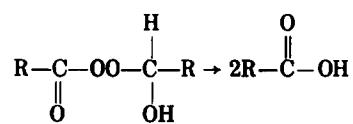
Die Autoxydation verschiedener reiner Äther unter Feuchtigkeitsausschluß mit und ohne Katalysatoren wurde neuerdings von N. A. Milas (a. a. O.) untersucht. Wenn er auch andere Anschauungen über den Ablauf des Reaktionsmechanismus als Wieland entwickelt, so nimmt doch Milas (wie vorher auch King) an,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

oxyde  $R-C(OH)-OO-H$  entstehen, die sich dann mit

Aldehyd zum Dioxyalkylperoxyd kombinieren können. Bei einigen seiner zahlreichen Autoxidationsversuche 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 Dioxyalkylperoxyden. Er vermutet, daß seine Peroxyde Persäureester von Alkylidenglykolen

sind:  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OO}-\text{C}(\text{R})-\text{OH}$ . Die Richtigkeit dieser Formel ist zu prüfen.

mulierung 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 bilden<sup>18)</sup>). 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 normale Explosivität der Ätherrückstände 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 Alkylidenperoxyde eine so große Explosivität und

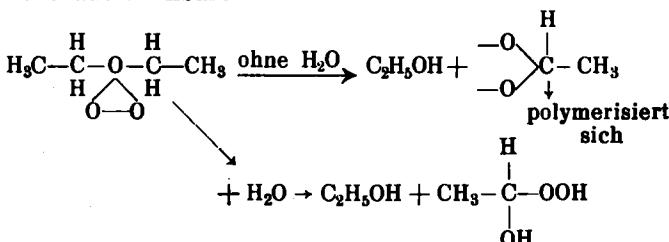
Empfindlichkeit:  $\left( R-C(O)(O)H \right)_x$ . Solche Alkylidenperoxyde

können aus den entsprechenden Di-oxyalkylperoxyden leicht entstehen. Wieland und Wingle<sup>19)</sup> erhielten aus Di-oxyäthylperoxyd durch freiwillige Um-

<sup>18)</sup> H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2356 [1921].

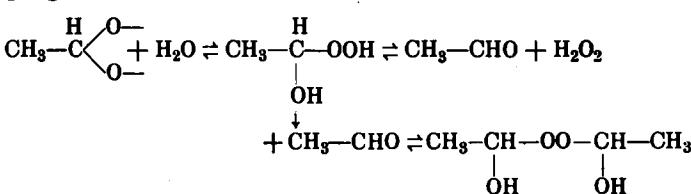
19) LIEBIGS Ann. 431, 315 [1923].

wandlung Äthylidenperoxyd, und Rieche<sup>20)</sup> aus Dioxypropylperoxyd Propylidenperoxyd  $(CH_3-CH_2-C(O)(O)H)_3$ , sowie Rieche und Meister<sup>21)</sup> aus Oxyäthylhydroperoxyd durch Wasserabspaltung mit  $P_2O_5$  mehrfach molekulares Äthylidenperoxyd. Diese Verbindungen liefern wie die Ätherrückstände von Milas beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Acet- bzw. Propylaldehyd und  $H_2O_2$  im Verhältnis 1:1 und ähneln in ihren Eigenschaften den Ätherrückständen durchaus<sup>21)</sup>. Allerdings werden nie reine Alkylidenperoxyde 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 Alkylidenperoxyden 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 übergehen<sup>22)</sup>. So erhält man Athyldenperoxyd aus mehrfach molekularem Butylenozonid unter ähnlichen Bedingungen wie aus Di-oxväthylperoxyd.

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

Ob Alkylidenperoxyde als erste Umlagerungsprodukte der Athermoloxyde 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 beigemengt und bilden die Veranlassung für deren hohe Explosivität.

<sup>20)</sup> „Alkylperoxyde und Ozonide usw.“ S. 81.

21) Nach noch unveröffentlichten Versuchen von A. Rieche

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