

Modellversuche zur Autoxydation der Äther.

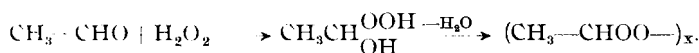
Von Dr. ALFRED RIECHE und Dr. RICHARD MEISTER.

(Eingeg. 10. Januar 1936.)

Aus den chemischen Laboratorien der Universitäten Leipzig und Erlangen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie und Biochemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Königsberg am 5. Juli 1935.

Die häufig beobachteten Explosionen von Abdampfrückständen des Äthers sind bekanntlich auf einen Gehalt an Peroxyden zurückzuführen. Die Bildung der Peroxyde erfolgt durch Oxydation des Äthers an der Luft. Wie früher gezeigt wurde¹⁾, besitzt das „Ätherperoxyd“ im Abdampfrückstande die größte Ähnlichkeit mit dem aus Acetaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd gewinnbaren²⁾ polymeren Äthylidenperoxyd $(\text{CH}_3\text{—CHOO—})_x$ und enthält dieses als Hauptbestandteil.



In oxydiertem Äther sind vor allem noch Wasserstoffperoxyd und Acetaldehyd bzw. deren Anlagerungsverbindungen Oxyäthylhydroperoxyd $\text{CH}_3\text{—CHOH.OOH}$ oder Dioxyäthylperoxyd $\text{CH}_3\text{—CHOH.OO.CHOH—CH}_3$ zu finden, ferner Äthylalkohol und etwas Essigsäure.

Die Oxydation der Äther wird durch solche Faktoren begünstigt, die auch sonst Oxydationsvorgänge zu beschleunigen vermögen. Vor allem ist hier neben der Lichtwirkung die katalytische Wirkung des Eisens zu nennen, das nach der Untersuchung von Neu³⁾ auch beim Äther seine bekannte oxydationsbeschleunigende Wirkung ausübt.

Aldehydhaltiger Äther unterliegt besonders rascher Luftoxydation. Dadurch wird es erklärlich, weshalb peroxydhaltiger Äther, in welchem die Peroxyde zerstört waren, besonders zur Oxydation neigt. Aus den Peroxyden entstehen beim Zerfall Aldehyde, die erneut die Peroxydbildung einleiten.

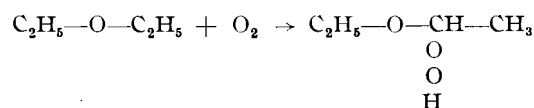
Bei der Reinigung der Äther ist es also nicht nur nötig, die Peroxyde zu zerstören, sondern auch ihre Zersetzungsprodukte möglichst vollständig zu entfernen.

Um einen sehr reinen auch für Absorptionenaufnahmen im Ultraviolett als Lösungsmittel geeigneten Äther zu bekommen, verfahren wir wie folgt: Zunächst wird der Äther zur Disproportionierung der Peroxyde mit Ferrosulfatlösung geschüttelt, dann mit festem Ätznatron in Pastillenform behandelt, wobei Säure gebunden wird, Acetaldehyd verharzt und Eisensalze gefällt werden. Dann destilliert man vom Ätznatron ab. Zur völligen Entfernung von Aldehyden oder evtl. vorhandenen ungesättigten Verbindungen kann man noch mit Chromsäurelösung schütteln und dann mit calc. Soda destillieren. Um optisch reinen Äther zu erhalten, trocknet man zweckmäßig nicht mit Chlorcalcium vor, sondern mit Natriumstücken. Schließlich wird über Natriumdraht destilliert und der reine Äther über etwas Natrium aufbewahrt. Er hält sich dann lange Zeit peroxydfrei.

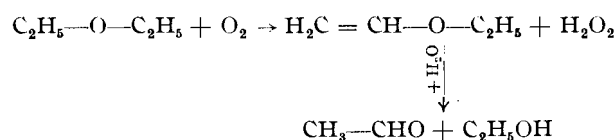
Zur Prüfung auf Reinheit kommt neben den zahlreichen im Schriftum beschriebenen chemischen

Methoden⁴⁾ für besonders hohe Anforderungen die Messung der Durchlässigkeit im ultravioletten Licht im Quarzspektrographen in Frage. Der Äther soll dann bis mindestens 220 m μ gut durchlässig sein.

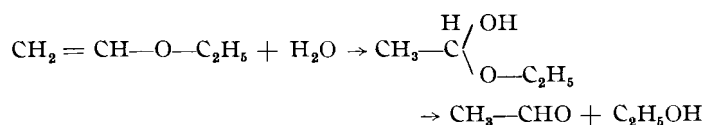
Für den chemischen Ablauf der Ätherautoxydation sind die verschiedensten Möglichkeiten erörtert worden. Die Endprodukte der Oxydation enthalten die Ätherbrücke nicht mehr, und es ist zunächst nicht ganz leicht zu erklären, wie es unter so milden Bedingungen zur Spaltung der so festen Ätherbrücke kommt. Die Bildung von Aldehyd und Alkohol deutet darauf hin, daß die Spaltung über eine acetalartige Zwischenstufe erfolgt, etwa entsprechend der Vorstellung von Clover⁵⁾, der dem „Ätherperoxyd“ folgende Formulierung erteilt, ohne den Beweis dafür zu erbringen:



Nun besitzt das hochexplosive im Verdampfungsrückstand von oxydiertem Äther befindliche Peroxyd — wie von uns früher gezeigt wurde¹⁾ — zwar nicht diese Konstitution, doch käme es als eine der ersten auf die Sauerstoffanlagerung folgenden Zwischenstufen durchaus in Frage. Als weitere Möglichkeit käme die Dehydrierung des Äthers durch Luftsauerstoff zu Vinyläthyläther in Betracht, der dann hydrolytisch in Acetaldehyd und Äthylalkohol gespalten werden könnte⁶⁾.



Wie Versuche ergaben (gemeinsam mit Dr. Maier-Bode), ist die Ätherbindung im Vinyläther in der Tat wesentlich leichter zu hydrolysieren als im Diäthyläther. Schon mit Wasser tritt eine verhältnismäßig rasche Spaltung in Acetaldehyd und Äthylalkohol ein. Wahrscheinlich wird zunächst Wasser von der Doppelbindung addiert, und das Acetaldehydäthylacetal zerfällt leicht:



Falls es also bei der Oxydation des Äthyläthers durch Dehydrierung zur Bildung von Vinyläther kommen sollte, so wären zwar alle aufgefundenen Reaktionsprodukte

¹⁾ Diese Ztschr. **44**, 896 [1931].

²⁾ Rieche u. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2335 [1931].

³⁾ Diese Ztschr. **45**, 519 [1932].

⁴⁾ Siehe diese Ztschr. **44**, 896 [1931], Anmerk. 4, sowie DAB 6 S. 39.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **44**, 1107 [1922]; **46**, 419 [1924].

⁶⁾ Wieland u. Wiegler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 316 [1923].

erklärbar. Wir halten jedoch die Bildung der Vinyl-Doppelbindung durch Dehydrierung mit Luftsauerstoff aus verschiedenen Gründen für weniger wahrscheinlich als das Einschieben des Sauerstoffmoleküls zwischen C und H in Nachbarschaft zum Äthersauerstoff.

Die folgenden Versuche sollen entscheiden, ob die Oxydation bevorzugt nur bei solchen Äthern möglich ist, die durch Dehydrierung entsprechende Vinyläther zu bilden vermögen.

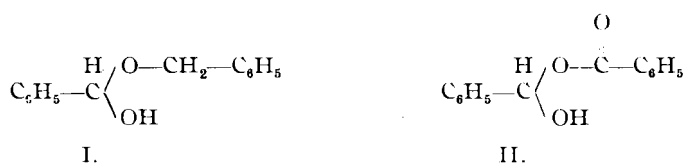
Ferner sollte geprüft werden, ob die bisher nur hypothetischen Hydroperoxyalkyläther existenzfähig sind und ob diese als Zwischenprodukte der Ätheroxydation in Frage kommen.

Schließlich sollte der Hydroperoxydiäthyläther selbst synthetisiert werden und versucht werden, diesen in das Äthylidenperoxyd und die anderen bei der Ätheroxydation aufgefundenen Verbindungen überzuführen.

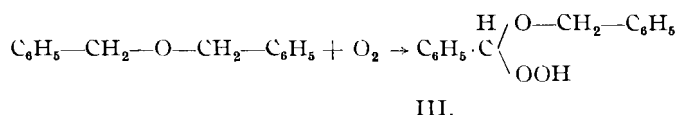
Die Oxydation des Dibenzyläthers.

Viel leichter noch als der Diäthyläther oxydiert sich der Dibenzyläther. Beim Dibenzyläther ist die Dehydrierung zu einer ungesättigten Verbindung unmöglich, da zwei für die Bildung einer Doppelbindung notwendige benachbarte Wasserstoffatome fehlen. Es wäre lediglich eine Oxydation zu Benzoesäurebenzylester denkbar, ähnlich wie Diäthyläther durch Ozon zu Essigester oxydiert werden kann⁷⁾. Im oxydierten Benzyläther findet sich jedoch kein Ester, dagegen Benzoesäure, Benzaldehyd, Benzylalkohol, zuweilen auch Wasserstoffsperoxyd bzw. sein Anlagerungsprodukt an Benzaldehyd⁸⁾.

Schließlich könnte auch Oxydation zum Benzaldehydmonobenzylacetal (I) oder Benzaldehydhydratmonobenzoessäureester (II) erfolgen:



Durch beide Reaktionsstufen wäre die Bildung von H_2O_2 nicht erklärt, durch letztere nicht die Benzylalkoholbildung. Die Oxydation zu einem Produkt II hat zweifellos viel für sich. Wir möchten aber annehmen, daß sich nicht ein Sauerstoffatom zwischen C und H schiebt, sondern das Sauerstoff-Molekül:

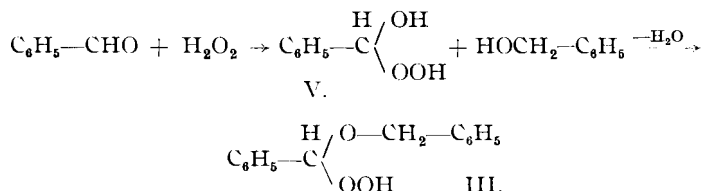


Im Dibenzyläther ist die Methylengruppe durch die Nachbarschaft des Phenylrestes und des Sauerstoffs so stark aufgelockert, daß sich das O_2 -Molekül dazwischen zu schieben vermag. Ist es doch auch zur Genüge bekannt, daß allgemein bei alkylierten aromatischen Verbindungen die dem Aryl benachbarte $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_3$ -Gruppe der Oxydation ganz besonders leicht zugänglich ist.

Der Hydroperoxydibenzyläther (III) als Zwischenstufe würde die Bildung von Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylalkohol und Wasserstoffsperoxyd aus Dibenzyläther gut erklären können, würde sich doch die Ätherbrücke in

dieser Verbindung in stark aufgelockertem Zustande befinden müssen. Durch Hydrolyse kann dann Benzylalkohol und Oxybenzylhydroperoxyd (V), daraus Benzaldehyd und H_2O_2 oder Benzoesäure und H_2O entstehen.

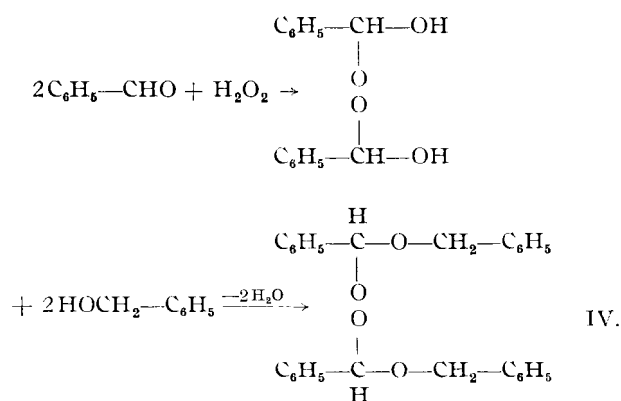
Auf Grund unserer Erfahrungen in der Synthese der verschiedensten organischen Peroxyde⁹⁾ bestand eine gewisse Aussicht, den Hydroperoxydibenzyläther aus Oxybenzylhydroperoxyd und Benzylalkohol gewinnen zu können:



Wir behandelten Benzaldehyd zunächst mit molekularen Mengen Hydroperoxyd, dann unter Zusatz von Benzylalkohol in ätherischer Lösung mehrere Tage lang mit Phosphorperoxyd. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine braune, wachsartige Masse, die stark nach Benzaldehyd roch. Nach mehrmaligem Auswaschen und Umkristallisieren mit Äther erhielten wir verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 119°.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, leichter in Äther und Dioxan. Er gibt mit wässriger HJ-Lösung nur schwache Peroxyreaktionen, wohl infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, daß hier nicht der erwartete Hydroperoxydibenzyläther vorliegt.

Die Werte stimmen vielmehr recht genau auf ein Di-benzylätherperoxyd der Formel IV:



Die Verbindung ist entstanden aus Dioxybenzylperoxyd durch Verätherung der Oxygruppen. Das Bestreben des Wasserstoffsperoxyds, 2 Moleküle Benzaldehyd anzulagern, ist so groß, daß hier im Gegensatz zu anderen Aldehyden¹⁰⁾ die Bildung des Oxybenzylhydroperoxyds (V) zurücktritt. Die Reaktion verläuft also nicht in dem erwarteten Sinne. Immerhin zeigt sich, daß Verätherungen von Oxyperoxyden mit Alkoholen unter geeigneten Bedingungen grundsätzlich möglich sind.

Dihydroperoxydiäthyläther.

Die Verhältnisse liegen beim Oxyäthylhydroperoxyd, das bereits vor längerer Zeit von uns aus Acetaldehyd und Wasserstoffsperoxyd gewonnen wurde¹¹⁾, günstiger.

⁹⁾ Siehe z. B. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff, Dresden 1931.

¹⁰⁾ A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2328 [1931]; ebenda **68**, 1465 [1935].

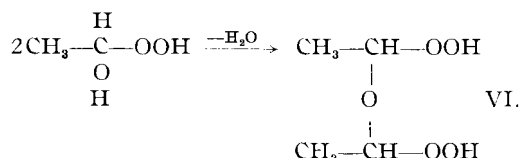
¹¹⁾ A. Rieche, ebenda **64**, 2329 [1931].

⁷⁾ F. G. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **476**, 233 [1929].

⁸⁾ Siehe auch A. M. Clover, J. Amer. chem. Soc. **46**, 428 [1924].

Beim Oxyäthylhydroperoxyd ist das Bestreben zur Absättigung des zweiten Hydroperoxydwasserstoffatoms durch Anlagerung eines weiteren Aldehydmoleküls geringer als bei der entsprechenden Benzaldehydverbindung.

Behandelt man Oxyäthylhydroperoxyd für sich bei tiefer Temperatur in flüssigem Dimethyläther als Lösungsmittel vorsichtig einige Tage mit Phosphorperoxyd, so werden die beiden Oxygruppen miteinander veräthert, und es entsteht Dihydroperoxydiäthyläther (VI) als dünnflüssiges, farbloses, wenig explosives Öl:

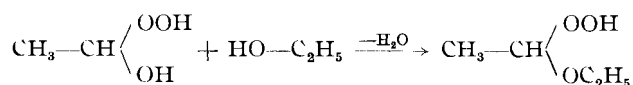


Die Verbindung steht dem hypothetischen Autoxydationsprodukt des Diäthyläthers schon recht nahe und könnte entstanden sein aus einem Molekül Äther und zwei Molekülen Sauerstoff.

Hydroperoxydiäthyläther.

Schließlich gelang es auch, Oxyäthylhydroperoxyd mit Äthylalkohol zu veräthern.

Hierzu wurde zuerst Oxyäthylhydroperoxyd durch mehrtägige Einwirkung molekularer Mengen von Acetaldehyd und H_2O_2 in absolutem Äther und Abdunsten des Äthers bei 20° hergestellt. Dann wurde die äquivalente Menge Alkohol zugegeben und unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure Methylchlorid als Lösungsmittel eingeleitet. Es wurde dann Phosphorperoxyd eingetragen und unter Verschuß mit P_2O_5 -Röhren etwa 6 Tage stehengelassen. Die Lösung wurde dann unter Luftausschluß in ein Abdampfkölbchen gedrückt und das Chlormethyl abgedunstet.



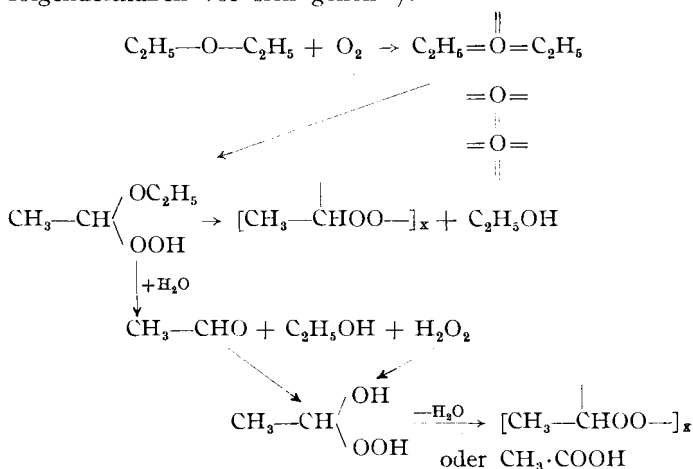
Hydroperoxydiäthyläther ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Es ist schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verpufft es schwach unter Bildung von sauren Nebeln, die nach Essigsäure riechen. Durch Natronlauge oder Ferrosulfat wird es zersetzt.

Wenn in diesem Peroxyd wirklich ein Zwischenprodukt der Ätheroxydation vorliegt, so mußten bei seiner Spaltung die im oxydierten Äther aufgefundenen Verbindungen entstehen. In der Tat erhält man durch geeignete Spaltung, wie z. B. durch Hydrolyse, bzw. katalytische Zersetzung, Äthylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure und Wasserstoffperoxyd.

Vor allem aber war zu fordern, daß beim Erwärmen ein Peroxyd erhalten wird, das in seinen Eigenschaften dem „Ätherperoxyd“ ähnelt, also identisch mit dem Äthylidenperoxyd ist. Wenn man das Peroxyd einige Stunden auf 70—75° bei 20 mm erwärmt, so verwandelt es sich in eine dickflüssige Masse von Glycerinkonsistenz mit den Eigenschaften des polymeren Äthylidenperoxyds. Sie ist sehr reibungsempfindlich und äußerst explosiv. Die Brisanz ist so groß, daß bei dem Versuch einer Mikro-C-H-Bestimmung 4 mg der Verbindung das Verbrennungsrohr zertrümmerten.

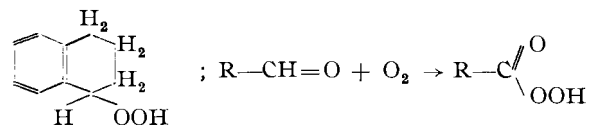
Aus all dem ergibt sich also, daß der von uns synthetisch gewonnene Hydroperoxydiäthyläther als Zwischenprodukt bei der Ätheroxydation anzusehen ist.

Die Autoxydation des Äthyläthers wird demnach folgendermaßen vor sich gehen¹²⁾:



Durch die Versuche ist wahrscheinlich gemacht, daß ein Zwischenschieben des Sauerstoffmoleküls zwischen C und H stattfindet. Die sonst so feste Ätherbindung geht dadurch in die leicht spaltbare und hydrolysierbare Halbacetalbindung über.

Auch andere Fälle sind bekannt, bei denen sich der Sauerstoff zwischen eine CH-Bindung schiebt. Voraussetzung hierfür scheint eine Aktivierung dieser Bindung durch benachbarten Sauerstoff oder einen ungesättigten Rest zu sein. Erinnert sei hier an die leichte Oxydierbarkeit der Methylgruppe im Toluol. So ist es auch erklärlich, weshalb der Dibenzyläther besonders leicht der Oxydation anheimfällt, da die CH_2 -Gruppe einerseits vom Phenyl, andererseits vom Sauerstoff „aktiviert“ ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Tetralin, das bekanntlich ein Sauerstoffmolekül zum Tetralinperoxyd aufnimmt.



Schließlich kann auch die bekannte Autoxydation der Aldehyde zu Persäuren als Vergleich herangezogen werden.

Die Oxydation der Äther durch Luftsauerstoff darf man wohl mit Recht der Oxydation von Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Äthylbenzol, Tetralin und der Aldehyde in ihrem chemischen Ablauf an die Seite stellen. Das Studium des Reaktionsmechanismus der Oxydation so einfacher Verbindungen besitzt eine große Bedeutung im Hinblick auf praktische Probleme. Das Verderben und Ranzigwerden der Fette, die Öltrocknung und die Polymerisation ungesättigter Verbindungen sind unter anderem Vorgänge von technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, die durch Oxydation eingeleitet oder fortgeführt werden und deren genaue Kenntnis sehr erwünscht wäre¹³⁾. Doch wird es äußerst schwer sein, den Mechanismus dieser Reaktionen bei den in Frage kommenden Fetten und Ölen selbst zu klären, da diese oft recht kompliziert zusammengesetzt sind. Es müßte vor allem die Art und Menge der Oxydationsprodukte, die Natur der entstehenden peroxydischen Zwischenstufen und deren Umsetzungsprodukte in ihrer Abhängigkeit vom aufgenommenen Sauerstoff und von Einflüssen katalytischer Art und vom Licht genau bestimmt werden. Hier kann die Erforschung der Oxydationsvorgänge an einfachen Modellen weiterführen. [A. 6.]

¹²⁾ Die allererste Sauerstoffanlagerungsverbindung beim Äther kann am besten mit Elektronenformeln dargestellt werden.

¹³⁾ Vgl. Tüpfel, „Autoxydation und Ketonabbau der Fette als Teilfragen der Fettwirtschaft“, diese Ztschr. 49, 48 [1936]