

möglichkeiten deutlich erkennen. Da bei vielen HF-Titrimetern nicht allein Konduktometer sondern gleichzeitig DK-Meter zur Verfügung stehen, eröffnen sich auch neue Wege, wenn beide Eigenschaften ausgenutzt werden. So kann z. B. die Konzentration von Eluierfraktionen laufend beobachtet werden, wenn einmal der Leitanteil der Fraktion, d. h. der Elektrolyt-Gehalt, zum anderen die DK gemessen wird<sup>29)</sup>, die über die Zusammensetzung des Eluiergemisches Auskunft gibt. Besonders interessant ist, daß auch bereits Titrationsen in nichtwässrigen Medien ausgeführt wurden. Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel wird nicht allein eine erhöhte Dissoziation schwacher organischer Basen bewirkt, sondern gleichzeitig der Differenzfrequenzhub infolge der niederen DK von Eisessig heraufgesetzt und die Empfindlichkeit der Meßanzeige dementsprechend erhöht.

### Diskussion der Genauigkeit

Unternimmt man den Versuch einer Diskussion der Genauigkeit von HF-Titrationsen, so muß — von den für die Genauigkeit der konduktometrischen Titration maßgebenden Faktoren abgesehen — besonders berücksichtigt werden, wie weit eine zur Diskussion stehende Analyse im optimalen Konzentrationsbereich ausgeführt wurde oder nicht. Ist diese Voraussetzung erfüllt, d. h. liegt die ionale Gesamtkonzentration beim Äquivalenzpunkt der Titration innerhalb des optimalen Konzentrationsgebietes, so hängt die erzielbare Genauigkeit außerdem noch davon ab, wie hoch die DK der Lösung, bzw. wie weit die verwendete Meßzelle dem DK-Einfluß unterliegt<sup>30)</sup>. Grundsätzlich sind dann Titrationsen z. B. in wässriger Lösung ohne besondere Schwierigkeit mit einer in der Maßanalyse oder Gravimetrie üblichen Genauigkeit von 0,1 % möglich.

Natürlich ist die Genauigkeit innerhalb des optimalen Konzentrationsbereichs stets an die Steilheit der Konzentrationskurve gebunden, die im wesentlichen vom Meßverfahren und der Zellcharakteristik abhängt. Nach *Blaedel*,

*Malmstadt*, *Petitjean* und *Anderson*<sup>30)</sup> können z. B. im Blindkomponenten-Meßverfahren<sup>3)</sup> NaCl-Konzentrationsänderungen von 0,05 %, im Wirkkomponenten-Verfahren nach *Anderson*<sup>14)</sup> nur solche 0,5 % erfaßt werden. Im übrigen kann die Steilheit der Konzentrationskurve durch Vergrößern des Verhältnisses der Zellkapazitäten zur übrigen Kapazität und Induktion des Schwingkreises heraufgesetzt werden. Doch darf bei dieser Vergrößerung die Oszillation durch übergroße Bedämpfung im Optimum nicht zum Erliegen kommen. Die Ablesegenauigkeit kann bei Messung von Differenzfrequenzen noch dadurch gesteigert werden, daß an Stelle der Grundwelle der Differenzfrequenz eine ihrer Oberwellen gemessen wird<sup>31)</sup>.

Allgemein kann bei HF-Titration eine Genauigkeit erzielt werden, wie sie auch bei maßanalytischen und gravimetrischen Bestimmungen üblich ist (0,1 %). *O. I. Milner*<sup>20)</sup> konnte zeigen, daß sich die Genauigkeit der Gravimetrie unter gewissen Einschränkungen bei Sulfat-Bestimmungen sogar übertreffen läßt, da bei der HF-Titration adsorbierte Anteile wahrscheinlich nicht ins Gewicht fallen.

Reproduzierbarkeit des Äquivalenzpunktes einer Titration ist in jeder Weise gewährleistet.

Im übrigen kann das beschriebene HF-Titrimeter auch zur Bestimmung der absoluten Leitfähigkeit herangezogen werden, jedoch gelingt eine hinreichend genaue Messung lediglich im steilen Bereich der Konzentrationskurve, wenn die Messungen in üblicher Weise auf Eichkurven aufgebaut oder wenn Zellkonstanten ermittelt werden.

*Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte uns die Mittel zum Bau des Gerätes zur Verfügung, wofür wir an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen. Für weitere Unterstützung sind wir dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. E. Jenckel, zu Dank verpflichtet.*

Eingeg. am 9. Februar 1954 [A 573]

## Über Peroxyd-Derivate des Acetaldehyds

Von Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS, K. DOSSOW und Dr.-Ing. J. MATTNER, Berlin

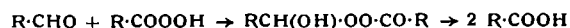
Technische Universität Berlin-Charlottenburg

Die Zwischenprodukte der Autoxydation des Acetaldehyds zur Essigsäure sind von verschiedenen Seiten unterschiedlich formuliert worden. Es ist nun gelungen, Additionsverbindungen von Acetaldehyd mit Persäuren zu erhalten, bei denen es sich nicht um Oxyäthyl-acetylperoxyd handelt. Ferner wurde ein Diacetaldehyd-peroxyd nach Einleiten von reinstem Sauerstoff isoliert, für welches verschiedene Strukturen diskutiert werden.

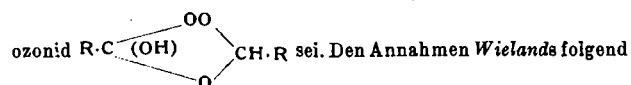
Die Aufklärung der Konstitution von leicht zersetzlichen Verbindungen, die an einer Stelle eine Anhäufung gleicher Atome haben, bereitet meist erhebliche Schwierigkeiten. Darauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß über die Zwischenprodukte der Autoxydation des Acetaldehyds noch recht auseinandergehende Meinungen bestehen.

Schon *Liebig* hat die Oxydation der Aldehyde durch molekularen Sauerstoff beschrieben<sup>1)</sup>. *Bach*, *Engler* und *Wild*<sup>2)</sup> haben dabei peroxydische Verbindungen beobachtet und darauf ihre Moloxyd-Theorie gegründet. Bis heute ist ein solches Moloxyd von Aldehyden nicht mit Sicherheit bekannt geworden. *v. Baeyer* und *Villiger*<sup>3)</sup> fanden, daß bei der Autoxydation von Aldehyden in Lösung Persäuren entstehen und daß die Oxydation von Benzaldehyd durch Benzopersäure unter Bildung von zwei Molen Benzoesäure glatt verläuft. *D'Ans* und *Kneip*<sup>4)</sup> zeigten, daß viele Aldehyde durch Acetpersäure quantitativ zu den Carbonsäuren

oxydiert werden. *H. Wieland*<sup>5)</sup> hat 1912 seine Dehydrierungstheorie aufgestellt, aber für die Aldehyde 1921 doch die Annahme zur Diskussion gestellt, daß die gebildete Persäure mit dem Aldehyd eine Zwischenverbindung bildet, die in zwei Molekeln Säure zerfallen kann<sup>6)</sup>:



*Wittig*<sup>7)</sup> nahm 1941 an, daß diese Zwischenverbindung ein Iso-



nehmen *Kagan* und *Lubarsky*<sup>8)</sup> an, daß sich bei der Autoxydation des Acetaldehyds das Oxyäthyl-acetyl-peroxyd bilde. Sie erhielten in Toluol-Lösung bei  $-30^\circ C$  aus Aldehyd und Persäure eine Verbindung, die bei  $-20^\circ C$  schmolz und die eine 4,5 mal so große Peroxyd-Konzentration aufwies wie die Mutterlauge.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. Chem. 14, 139 [1835].

<sup>2)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 724, 951 [1897].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1557 [1900]. <sup>4)</sup> Ebenda 48, 1136 [1915].

<sup>5)</sup> Ebenda 45, 2606 [1912]. <sup>6)</sup> Ebenda 54, 2353 [1921].

<sup>7)</sup> Liebig's Ann. Chem. 546, 146 [1941].

<sup>8)</sup> J. physik. Chem. 1935, 837 u. 847.

Rieche<sup>9)</sup> hält es für wahrscheinlich, daß sich die Sauerstoff-Molekel zwischen dem C- und dem Wasserstoffatom der Aldehyd-Gruppe einschleibt, da Acetaldehydhydrat mit molekularem Sauerstoff auch Acetpersäure bildet. Er nimmt weiter an<sup>10)</sup>, daß der als Zwischenverbindung vermutete Acetpersäure-ester des Acetaldehyd-hydrates mit Wasser in Essigsäure zerfallen kann, während bei Entzug von Wasser Essigsäureanhydrid und Essigsäure entstehen.

Die Gewinnung einer „Perverbindung der Essigsäure durch Umsetzung von Acetaldehyd mit molekularem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen in Abwesenheit von Wasser in Gegenwart von Oxydationsbeschleunigern wie Kobaltacetat“ wird in einem Patent der Dr. A. Wacker-A.-G., von Krug und Sitzl<sup>11)</sup> beschrieben. Die Perverbindung soll die Konstitution eines Oxyäthyl-acetyl-peroxydes haben. Von besonderem Interesse ist die Angabe von Lösch<sup>12)</sup>, daß er durch Behandlung von Acetaldehyd mit molekularem Sauerstoff ein Peroxyd erhalten habe, das einen Fp von 20–22 °C und einen Gehalt von 14–15 % aktivem Sauerstoff aufwies. In der englischen Literatur findet man, im Gegensatz zu der Formulierung von Lubarsky, daß die strittige Zwischenverbindung ein  $\alpha$ -Acetoxyäthyl-hydroperoxyd  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{OOH}$  sei. Criegee<sup>13)</sup> zweifelt an, daß die Zwischenverbindung von Peressigsäure und Acetaldehyd die Struktur eines Halbacetals haben könne, da eine solche analog den Halbacetalen spalten müßte und somit nicht nur Carbonsäuren auftreten dürften. Zahlreiche weitere Arbeiten beschäftigen sich darüber hinaus auch mit der Kinetik der Autoxydation.

Wir haben nun einige Verbindungen hergestellt, die nachstehend beschrieben werden sollen. Sie sind meist recht zersetzlich und hochexplosiv. Da wir wußten, wie katalysatorempfindlich Wasserstoffperoxyd-Derivate sein können, ist mit großer Sorgfalt auf das Ausschließen von Katalysatoren geachtet worden. Wenn die Oxydation des Acetaldehydes durch Luftsauerstoff vermieden werden mußte, wurde in einem reinen Stickstoff-Strom gearbeitet.

### Additionsverbindungen von Persäuren mit Aldehyden

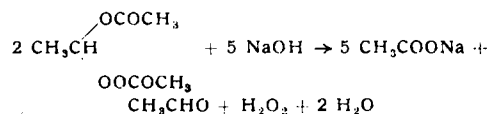
Gibt man zu einer Lösung von Acetaldehyd in Toluol die äquivalente Menge Persäure und hält die Lösung auf etwa –40 °C, so scheiden sich nach etwa 8 h Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Toluol und mehrmaligem Waschen mit Äther einen Fp von –19 bis –21 °C haben. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff beträgt 11,95 bis 12,05 % O<sub>a</sub>. Oberhalb 0 °C zerfällt die Verbindung unter Wärmeabgabe in eine Flüssigkeit, die zu 88,4 % aus Essigsäure besteht und keinen aktiven Sauerstoff mehr enthält. Eine äquimolekulare Verbindung sollte 13,7 % O<sub>a</sub> aufweisen. Die obigen Werte können nur bei Umsetzung mit NaJ bei tiefen Temperaturen, zweckmäßig in Essigsäureanhydrid, erhalten werden. Acetaldehyd und Acetpersäure in absolutem Äther ergeben nach einiger Zeit rosafarbige Kristalle mit einem Fp + 8 °C und einen Gehalt an O<sub>a</sub> von 6,71 % (ber. 7,2 % O<sub>a</sub> für ein Monoätherat der aus Toluol erhaltenen Verbindung). Die Umsetzung mit 0,1 n Kalilauge ergab einen Gehalt auf Essigsäure berechnet von 58,2 % (ber. 62,0 %).

Andere Persäuren geben mit Aldehyden, gelöst in Toluol, Chloroform oder Äther, ebenfalls Additionsverbindungen, die jedoch wenig stabil sind und sich auch bei –50 °C nicht in befriedigender Reinheit gewinnen ließen.

### Acylierung von Oxyäthyl-hydroperoxyd

Frisch hergestelltes Oxyäthyl-hydroperoxyd wurde in Chloroform gelöst und bei –10 °C bis –20 °C mit überschüssigem Keten, das mittels einer Keten-Lampe hergestellt wurde, behandelt. Nach den Erfahrungen von

D'Ans und Frey<sup>14)</sup> war vollständige Acylierung zu erwarten. Erhalten wurde ein  $\alpha$ -Acetoxyäthyl-acetyl-peroxyd  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{OOCH}_3$ , das als gelbes, viscoses Öl anfällt und das bei Unterkühlung glasig erstarrt. Beim Versuch der Vakuumdestillation zerfällt es. Eigenschaften des Öles:  $n_D^{20} = 1,4159$ ; O<sub>a</sub> = 9,6 %, ber. 9,83 %;  $\text{CH}_3\text{CO}$  96,6 bis 96,7 % der Theorie. Hydrolysiert wurde mit einer gemessenen Menge an 0,1 n NaOH bei etwa 50 °C. Die Hydrolyse verläuft darnach nach der Gleichung:



was den Anschauungen Criegees entsprechen würde.

Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan und Benzol ergaben Werte von 200 (ber. 162,15), in Eisessig unter 100, offenbar infolge von Spaltung. Monoacylierung gelang nicht. Pyroboracetat ist für die Acylierung nicht brauchbar.

Unterwirft man unter den gleichen Bedingungen, unter denen das Oxyäthyl-hydroperoxyd acyliert wurde, das Addukt von Acetpersäure und Acetaldehyd der Einwirkung von Keten, so spaltet es in Essigsäure, Essigsäureanhydrid und geringe Mengen Diacetylperoxyd auf. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß das Addukt kein Oxyäthyl-acetylperoxyd ist. Das geht auch aus dem völlig verschiedenen Verhalten der beiden Verbindungen gegenüber Bleitetraacetat hervor (s. u.).

### Ein dimeres Acetaldehyd-peroxyd

Behandelt man reinsten Acetaldehyd bei –20 °C unter Ausschluß von Wasser und Katalysatoren einige Stunden mit sorgfältig getrocknetem und wohlfiltriertem, molekularem Sauerstoff, so scheiden sich beim Eindunsten im Vakuum geruchlose, weiße Kristalle ab, die nach Reinigung bei + 22,5 bis 23 °C schmelzen. Dabei tritt der charakteristische Geruch von Acetpersäure auf. Das Molekulargewicht der Verbindung in Paraldehyd ergab Werte von 116 bis 126,5 (ber. 121) für eine Verbindung  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2\text{O}_2$ ;  $n_D^{20} = 1,4160$ . Der Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug 13,2 bis 13,35 % (ber. 13,7 %).

Die gelöste Verbindung wird durch Cu-, Co- und Mn-acetat zersetzt. Durch das Kobaltsalz wird die Spaltung im Sinne der Bildung von Essigsäureanhydrid beschleunigt, welches als Acetanilid abgefangen werden konnte. Die Verbindung ist bereits bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, bei denen die Acetpersäure noch gut beständig ist, hochexplosiv. Die Verbindung muß demnach eine andere Konstitution als die übrigen von uns hergestellten Derivate haben. Sie ist wahrscheinlich das erste Produkt der Autoxydation des Acetaldehyds<sup>15)</sup>.

### Reaktionen der Peroxyde mit Bleitetraacetat

Bleitetraacetat, von Criegee<sup>16)</sup> eingeführt, spielt eine große Rolle für die Konstitutionsaufklärung der Peroxyde<sup>17)</sup>. Inwieweit die Reaktion mit Bleitetraacetat unter Entbindung von Sauerstoff spezifisch für Hydroperoxyd-Derivate ist, ist erst neuerdings wieder von ihm<sup>18)</sup>

<sup>9)</sup> Diss. Darmstadt 1914, S. 60 (Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1852 [1912]).

<sup>10)</sup> Es ist möglich, daß diese Verbindung bereits 1915 im Laboratorium der Hoechst Farbwerke auf ganz anderem Wege erhalten worden war, deren Nichtübereinstimmung mit der Acetpersäure und die Entstehung dieser aus jener ich (D'A.) gelegentlich dort nachweisen konnte. Nicht ausgeschlossen ist auch, daß Lösch unsere Verbindung bereits in Händen hatte.

<sup>11)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1801 [1929].

<sup>12)</sup> Eggersglüss: Organische Peroxyde, Verlag Chemie 1951, S. 58.

<sup>13)</sup> Criegee, Vortr. Berlin 1954.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 50, 520 [1937]. <sup>10)</sup> Diese Ztschr. 51, 707 [1938].

<sup>11)</sup> DRP. 730116 [1940].

<sup>12)</sup> Arbeitstagung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau Berlin 1941 (microfilmed by US Library of Congress, Washington p. 23).

<sup>13)</sup> Fortschr. chem. Forschg. 1, 3 [1950].

behandelt worden. Wir haben unsere Verbindungen mit diesem Reagenz geprüft. Tabelle 1 zeigt das Verhalten gegen Bleitetraacetat und Jod-Ionen.

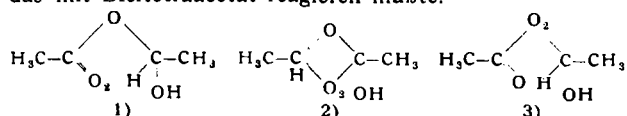
Demnach reagieren weder das Primärprodukt der Autoxydation des Acetaldehyds, noch das Addukt von Acetaldehyd mit Acetpersäure bzw. die anderen analogen Addukte mit Bleitetraacetat unter O-Entwicklung. Dagegen reagiert das aus Oxyäthyl-hydroperoxyd durch Acylierung gewonnene Produkt genau so wie seine Muttersubstanz.

Gruppe	Formel	Reaktion mit $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	Reaktion mit J-
Hydroperoxyde (aliph. u. arom.)	$\text{R}-\text{OOH}$ (R Alkyl u. Aryl)	ja	langsam
Oxyalkyl-hydroperoxyde	$\text{R}-\text{CH}(\text{OH})\text{OOH}$	ja	langsam
Dioxy-dialkylperoxyde	$\text{RCH}(\text{OH})\text{OO}-\text{CH}(\text{OH})\text{R}$	ja	langsam
Dialkylperoxyde	$\text{R}-\text{OO}-\text{R}$	nein	langsam
Monooxy-dialkylperoxyde	$\text{RCH}(\text{OH})-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{R}$	ja	langsam
Acyl-hydroperoxyde (Persäuren)*)	$\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{OOH}$	nein	sofort
Oxyalkyl-acylperoxyde	$\text{R}_1-\text{CH}(\text{OR}_2)\text{OOR}_3$ $\text{R}_1 = \text{Alkyl}, \text{R}_2 = \text{Acyl}$	ja	langsam
Dialkylperoxyde	$\text{RCO}-\text{OO}-\text{CO}-\text{R}$	nein	schnell
Persäure-Aldehyd-Addukte	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}-\text{HCO}-\text{CH}_3$	nein	langsam
Ätherat v. Persäure-Aldehyd-Addukt	$[\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}-\text{HCO}-\text{CH}_3] \cdot (\text{C}_2\text{O}_5)_2$	nein	langsam
Aldehydperoxyde (Diacetaldehyd-peroxyd)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}(\text{O}_2)-\text{CH}_3$	nein	langsam

\*) Mit Ausnahme der Perameisensäure.

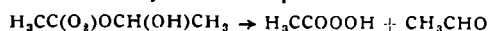
Tabelle 1  
Reaktionen von organischen Peroxyden mit  $\text{Pb}(\text{IV})$ -acetat und J-

Die bisher vorliegenden Tatsachen genügen noch nicht, um dem Diacetaldehyd-peroxyd eine bestimmte Konstitution zuzuschreiben. Sicher ist, daß in ihm eine fertig gebildete Acetpersäure nicht enthalten ist. Der Acetaldehyd geht leicht in einen aktiven Zustand über, wie es seine Polymerisierbarkeit dartut. Die Anlagerung des molekularen Sauerstoffs kann entweder an der monomeren aktiven Form stattfinden oder an dem dimeren, bifunktionellen Aldehydradikal. Es ergeben sich im zweiten Falle nur zwei annehmbare Formeln, von denen die eine einem Isoozonid (2) entsprechen würde, im ersten Falle eine einzige. Letztere wäre aber ein Oxyäthyl-acetylperoxyd (3), das mit Bleitetraacetat reagieren müßte.



Die wahrscheinlichste Konstitution für das dimere Acetaldehydperoxyd scheint nach den Untersuchungen die Formel 1 zu sein, da diese Formulierung den Eigenschaften der Verbindung am besten gerecht wird.

Das dimere Acetaldehyd-peroxyd zerfällt beim Schmelzpunkt in Acetaldehyd und Acetpersäure.



Die am C-Atom angelagerte  $\text{O}_2$ -Molekel schiebt sich dabei zwischen die CH-Bindung des Aldehyds. Die Persäure kann abgefangen werden, wenn die Reaktion unter starker Kühlung verläuft. Im anderen Fall wird der Persäure aktiver Sauerstoff entzogen, der den Aldehyd zu Essigsäure oxydiert.

Eine Spaltung, die auch zu Essigsäureanhydrid führt, konnte bei den Versuchen bei Ausschluß von Katalysatoren nicht festgestellt werden. In Gegenwart von Katalysatoren, wie  $\text{Co}(\text{II})$ -acetat, wird auch Essigsäureanhydrid gebildet; diese Bildungsweise wird zwar technisch ausgewertet, eine theoretische Deutung dieser Bildungsweise ist jedoch unbekannt.

## Experimenteller Teil

### 1. Herstellung einer Additionsverbindung aus Acetpersäure und Acetaldehyd

a) Herstellung von Acetpersäure: 25 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden mit 15 ml Eisessig vermischt und unter Kühlung mit fließendem Wasser und ständigem Schütteln 35 ml. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropfenweise zugegeben. Das mit einem Glasstopfen versehene Gefäß bleibt über Nacht stehen. Die Destillation wird bei 70°C Wasserbadtemperatur im Vakuum

in einer Schliffapparatur vorgenommen, bei der alle Schliffe so angeordnet sind, daß eine Berührung der Persäure mit der angeschliffenen Glashülse vermieden wird.

Nach wiederholter Destillation wurden 16,0 g 75proz. Persäure erhalten, das sind 81% d.Th. (ber. auf angewandte Essigsäure). Bei Verwendung von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd kann sehr hochprozentige Acetpersäure erhalten werden.

b) Herstellung der Additionsverbindung: In ein abgeschlossenes Reaktionsgefäß, das in ein Dewar-Gefäß paßt, gibt man trockenes Toluol und leitet trockenen Stickstoff ein. Nach Zugabe von frisch destilliertem Acetaldehyd wird mit Trockeneis/Methanol auf -50°C abgekühlt und die äquivalente Menge Acetpersäure zugefroren. Die Lösung bleibt klar. Nach 8 h beginnt die Ausscheidung weiß-kristalliner Massen, die auf einer gekühlten Nutsche abgesaugt, aus Toluol umkristallisiert und mit Äther gewaschen wurden. Fp nach dem Entfernen des anhaftenden Äthers -21° bis -19°C.

Der aktive Sauerstoff-Gehalt wurde in Essigsäureanhydrid mit NaJ durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat-Lösung bestimmt, wobei das abgeschlossene Umsetzungsgefäß stets gekühlt wurde. Blindproben wurden berücksichtigt. Die Jod-Ausscheidung verläuft langsam und ist nach etwa 2 h beendet.

Akt. O: gef. 11,95%, 12,05%; Theor. 13,7%.

0,2115 g Substanz verbrauchten 31,8 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

0,3200 g Substanz verbrauchten 47,9 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Blindwerte machten 0,3 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. maximal aus. Das Spaltprodukt des thermischen Zerfalls wurde mit 1 n NaOH zu 88,4%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bestimmt. Essigsäureanhydrid konnte nicht nachgewiesen werden.

### 2. Herstellung von $\alpha$ -Acetoxyäthyl-acetylperoxyd

Oxyäthyl-hydroperoxyd, aus Acetaldehyd und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Äther hergestellt, wurde mit einem Überschuß an Keten (aus  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  durch Spaltung am Wolfram-Kontakt hergestellt) behandelt. Nach dem Reinigen und Entfernen des Lösungsmittels, Chloroform, blieb ein viscoses gelbes Öl zurück mit wenig stechendem Geruch. Beim Unterkühlen erstarrte das Öl glasig. Beim Destillieren im Vakuum tritt Zerfall ein.

Das Peroxyd scheidet aus Eisessig-Lösung von Kaliumjodid innerhalb 90 min Jod quantitativ aus.

0,196 g verbrauchten 23,50 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. = 9,60% akt. O  
0,244 g verbrauchten 29,10 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. = 9,55% akt. O  
96,1 mg bzw. 102,0 mg Peroxyd wurden mit 25 ml 0,1 n NaOH zersetzt und 30 min auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt.

Nicht umgesetzte Lauge wurde mit 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurücktitriert. Verbrauch 14,40 bzw. 15,40 ml 0,1 n NaOH

d. h. 62,25 mg bzw. 66,80 mg  $\text{CH}_3\text{CO}-$

oder 96,6 und 96,7% d.Th.  $\text{CH}_3\text{CO}-$

$n_{\text{D}20} = 1,4159$ .

### 3. Herstellung eines dimeren Aldehydperoxydes durch Autoxydation von Acetaldehyd

Reinster Acetaldehyd, hergestellt aus reinstem Paraldehyd durch Depolymerisation, wurde mit Sauerstoff, der peinlich getrocknet war, bei -20°C autoxydiert. Nach ca. 6 h wurde die autoxydierte Lösung im Vakuum schwach eingedunstet, wonach Kristallauscheidung einsetzte. Nach dem Absaugen auf einer mantelgekühlten Nutsche und Waschen mit absolutem Äther wurde der Schmelzpunkt zu 22,5°-23°C bestimmt.  $n_{\text{D}} = 1,4160$ .

Akt. O gef. 13,20: 13,35% ber. 13,7%

Thermische Zerfallsprodukte: 94,0%  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Mol.-Gew. gef. 116, 127, 126; ber. 120.

Eingeg. am 31. Mai 1954 [A 618]