

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 251–278 · 7. Mai 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über Peroxyde der Äther, der Carbonyl-Verbindungen und die Ozonide

Von Prof. Dr. A. RIECHE

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Erweiterte Fassung eines Plenar-Vortrages am 4. Oktober 1957 auf der GDCh-Hauptversammlung in Berlin

Das Gebiet der Peroxyde, welches bereits seit dreißig Jahren intensiv bearbeitet wird, gewinnt steigend an Interesse. In neuerer Zeit wurden neben zahlreichen wissenschaftlich überraschenden Reaktionen auch vielfältige technische Prozesse gefunden, bei denen Peroxyde als Zwischenglieder, Aktivatoren oder synthetische Hilfsmittel eine Rolle spielen. Etwa 25 organische Peroxyde werden technisch, einige bereits tonnenweise, hergestellt. Hier wird daher ein Fortschrittsbericht über Peroxyde, ihre Bildung und Derivate vorgelegt. Eingeschlossen wurden dabei die sogenannten Ozonide, die Peroxyde von Carbonyl-Verbindungen darstellen.

Einleitung

Das Jahr 1858 können wir als Geburtsjahr der organischen Peroxyde betrachten. Vor etwa 100 Jahren sind von Brodie die Acetylperoxyde entdeckt worden. Eine systematische Bearbeitung des Peroxyd-Gebietes folgte erst ab 1900 durch Adolf von Baeyer mit Victor Villiger, denen wir die grundlegenden Erkenntnisse verdanken. K. Engler befaßte sich zur selben Zeit mit den Autoxydationsvorgängen.

J. D'Ans veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Persäuren 1912–15. In die gleiche Zeit fallen die umfangreichen Arbeiten über Ozonide von C. Harries, in deren Verlauf er auch viele Peroxyde isolierte. Abgesehen von einzelnen interessanten Arbeiten, z. B. von H. Wieland und denen von H. Staudinger über die Autoxydation von ungesättigten organischen Verbindungen, ruhte das Gebiet fast ganz bis etwa 1928. Zu dieser Zeit begannen unsere Untersuchungen. Ab 1930 setzte dann eine lebhafte Tätigkeit auf dem Peroxyd-Gebiet an vielen Stellen ein. Es seien nur Hock, Fichter, Ziegler, Wittig, W. Treibs, Eggersglüss, Milas, Kharasch, Briner, Dufraisse und Böeseken genannt.

Ab 1943 erschienen dann die bemerkenswerten Arbeiten von Criegee über Peroxyde und die Ozon-Reaktion sowie von G. O. Schenck über photosensibilisierte Oxydation und weitere Untersuchungen über Peroxyde zahlreicher in- und ausländischer Autoren*).

In den vergangenen 30 Jahren hat die Chemie der Peroxyde eine sehr große wissenschaftliche und auch technische Bedeutung erlangt. Das letztere geht besonders daraus hervor, daß bereits etwa 25 organische Peroxyde von namhaften Firmen, z. T. im Tonnenmaßstab technisch hergestellt werden. Ihre vielfältige Verwendung als Katalysatoren und Aktivatoren beruht auf ihrer Fähigkeit, unter Bildung von Radikalen zu zerfallen, die den Start für Kettenreaktionen bilden. Für jeden Zweck haben sich hier ganz bestimmte Peroxyde oder Peroxyd-Gemische eingeführt. Auch entwickeln sich immer mehr großtechnische Verfahren, die über Peroxyde laufen, wie die Phenol-Synthese von H. Hock¹). Auch die großtechnische Verwendung von organischen Peroxyden für Oxydationszwecke bahnt sich an, z. B. die direkte Gewinnung der für die Kunststoffchemie so wichtig gewordenen Epoxide mit Persäuren aus Olefinen und in den USA die Herstellung von Diphensäure aus Phenanthren.

* Zusammenfassende neuere Abhandlungen: R. Criegee: Methoden der organ. Chemie, Houben-Weyl, 4. Aufl., herausgeg. v. E. Müller, Thieme, Stuttgart, u. derselbe: Fortschritte der chemischen Forschung, Springer, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1950, Bd. 1, S. 508–566; H. Hock u. H. Kropf, diese Ztschr. 69, 313 [1957]; G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 855 [1952]; A. Rieche, Wiss. Ann. dtsch. Akad. Wiss. (Berlin) 2, 721 [1953]; W. Kern u. H. Wittersinn, diese Ztschr. 67, 573 [1955].

¹) H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 257 [1944].

Wir fußten, als wir unsere Untersuchungen vor 30 Jahren in Erlangen begannen, im wesentlichen auf den Arbeiten Adolf von Baeyers, der bereits eine ganze Anzahl einfacher Peroxyde hergestellt hatte. Von 1927–40 gewannen wir viele einfache Peroxyde und untersuchten ihre Reaktionen und vor allem ihre katalytischen Umsetzungen. Zahlreiche Reaktionen, z. B. der thermische oder katalytische Zerfall, die Zersetzung durch H⁺ oder -OH-Ionen, die heute Gegenstand besonders vieler Arbeiten an meist komplizierten und voluminösen Peroxyden, also geruhigen Vertretern, sind, wurden damals von uns an den einfachsten Verbindungen studiert. Man findet heute weniger Arbeiten, bei denen die ganz einfachen Peroxyde herangezogen werden. Offenbar besteht immer noch eine gewisse Scheu davor. Je mehr ein Peroxyd mit Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen „verdünnt“ ist, umso harmloser pflegt es zu sein. Und wenn an einer Peroxyd-Gruppe ein großer und ein kleiner organischer Rest vereinigt sind, so bestimmt der große das Temperament.

Von den einfachen Alkylperoxyden gelangten wir zwangsläufig zu dem Mechanismus der Autoxydationsvorgänge und der Ozon-Reaktion. Die sog. „Ozonide“ sind, wie wir heute wissen, nichts anderes als Peroxyde von Carbonyl-Verbindungen.

1942 erschienen unsere für lange Zeit letzten Veröffentlichungen, unter anderen eine zusammenfassende Arbeit über Ozonide und ihre Spaltung²). Erst über 10 Jahre später war diese lange durch äußere Umstände erzwungene Pause in der Arbeit über Peroxyde vorüber, und erst vor wenigen Jahren konnten wir wieder damit beginnen.

Peroxyde der Carbonyl-Verbindungen, Allgemeines

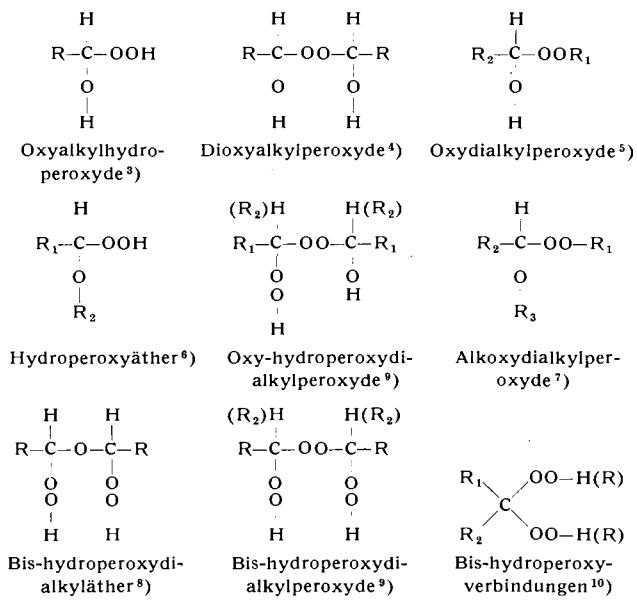
Aus dem großen Gebiete der organischen Peroxyde sollen hier nur die Peroxyde der Äther und Carbonyl-Verbindungen behandelt werden, wozu auch die „Ozonide“ gehören^{2a}). Es sind Verbindungen, die an dem C-Atom, welches die Peroxyd-Gruppe trägt, noch eine andere funktionelle Gruppe haben. Diese kann eine weitere Peroxyd-Gruppe sein, Sauerstoff oder auch Stickstoff. Unter Peroxyden der Carbonyl-Verbindungen verstehen wir solche, die sich von

²) A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 187–249 [1942].

^{2a}) Nach den neuesten Forschungsergebnissen über die Ozon-Spaltung erscheint die Frage berechtigt, ob der Begriff der „Ozonide“ überhaupt beibehalten werden kann; denn sie sind nichts anderes als peroxydische Acetale, die auch auf anderen Wegen, also ohne Ozon, erhalten werden können. Trotzdem sollte man zur Vereinfachung der Nomenklatur den Namen „Ozonid“ eines Olefins (gleichsam als Herkunftsbezeichnung) beibehalten. Ein Ozonid ist also ein monomeres, mehrfach molekulares oder polymeres peroxydisches Acetal, das durch Ozon-Spaltung eines Olefins entsteht.

Aldehyden und Ketonen ableiten. Aus Äthern entstehen durch Autoxydation Peroxyde von Carbonyl-Verbindungen, deshalb gehören sie auch hierher. Diese Peroxyde sind ein besonders interessanter Teil der Peroxyd-Chemie, und sie besitzen für verschiedene Vorgänge Bedeutung, z. B. für die Autoxydation. Gerade mit diesen Peroxyden haben wir uns in unseren alten und neuen Arbeiten besonders befaßt.

Die Übersichten 1 und 2 zeigen bekannte und untersuchte Vertreter aller dieser Typen von Peroxyden.



Übersicht 1

Ringoffene Peroxyde der Carbonyl-Verbindungen und der Äther

Wie die Übersicht 1 zeigt, addieren sich Aldehyde und teilweise auch Ketone unter Aufrichtung der Carbonyl-Doppelbindung an Wasserstoffperoxyd und Alkyl-hydroperoxyde. Es entsteht so eine Vielzahl von Oxyalkylhydroperoxyden³⁾, Di-oxyalkylperoxyden⁴⁾ und Oxydialkylperoxyden⁵⁾, also Verbindungen, die neben einer Peroxyd-Gruppe eine OH-Gruppe haben. Diese Oxy-Peroxyde sind zu mannigfachen weiteren Umsetzungen fähig. Die OH-Gruppen in Oxyalkyl-hydroperoxyden können z. B. mit Alkoholen veräthert werden⁶⁾. Man erhält Hydroperoxyäther, die peroxydische Halbacetale sind. Aus Oxydialkylperoxyden entstehen in derselben Weise Alkoxydialkylperoxyde⁷⁾. Die α -Oxy-Gruppen zweier Oxyperoxyd-Moleküle können auch miteinander reagieren. So werden Bis-hydroperoxyd-alkyläther⁸⁾ und auch cyclische Peroxyde mit Äthersauerstoff-Atomen und Peroxyd-Gruppen oder nur mit letzteren im Ring erhalten (siehe Übersicht 2). Die α -ständigen OH-Gruppen der Oxyperoxyde und häufig auch Alkoxy-Gruppen in α -Stellung können durch die Gruppe $-\text{OOH}$ und $-\text{OOR}$ ausgetauscht

³⁾ A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2328 [1931]; A. Rieche u. R. Meister, ebenda 68, 1465 [1935].

⁴⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2481, 2485 [1900]; H. Wieland u. A. Wingler, Liebigs Ann. Chem. 431, 301, 311 [1923]; A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 718 [1933]; F. G. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 476, 244 [1929]; A. Rieche: Alkylperoxyde u. Ozonide, Steinkopff, Dresden 1931; F. G. Fischer, H. Düll u. J. L. Volz, Liebigs Ann. Chem. 486, 82 [1931].

⁵⁾ A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2642 [1930].

⁶⁾ A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. 49, 101 [1936].

⁷⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1225 [1957]; J. Rigaudy u. G. Izoret, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].

⁸⁾ A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. 49, 101 [1936]; Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1935 [1939].

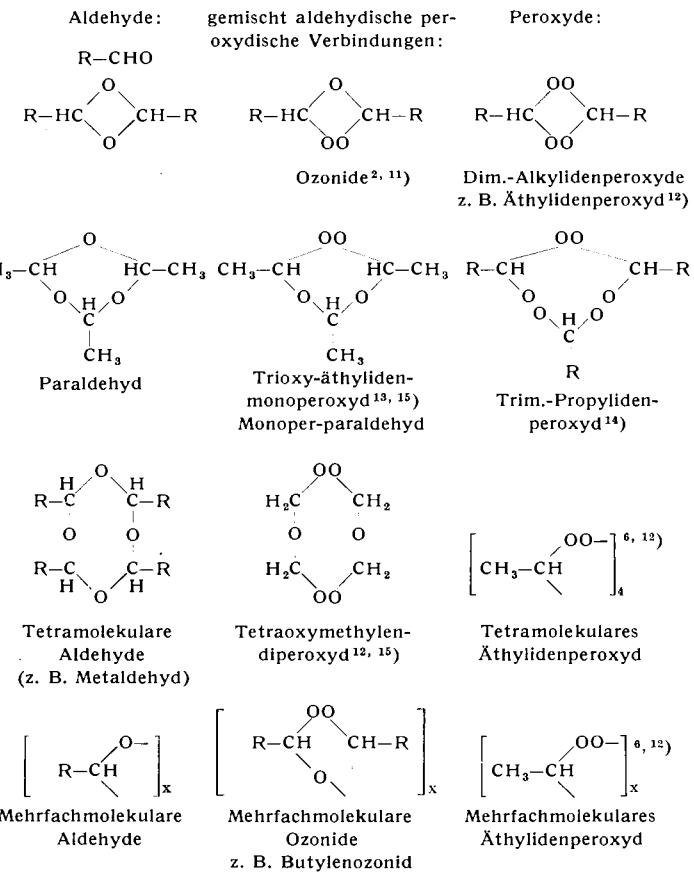
⁹⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

¹⁰⁾ R. Criegee u. H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948]; G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 295 [1940]; siehe auch⁷⁾.

werden. So gelangt man zu Bis-peroxy-Verbindungen, z. B. zu Oxy-hydroperoxy-dialkylperoxyden⁹⁾ und Bis-hydroperoxy-dialkylperoxyden⁹⁾. Diese Hydroperoxy-Gruppen vermögen wiederum Carbonyl-Verbindungen zu addieren, was dann unter Abspaltung von H_2O oder H_2O_2 zu mehrfach molekularen ringförmigen Peroxyden führt. Letztere Reaktion ist bei den Ketonen bevorzugt, wo die α -Oxy-hydroperoxyde nur in seltenen Fällen gefaßt werden können, vielmehr besonders leicht die mehrfach molekularen ringoffenen, meist aber cyclischen Ketonperoxyde entstehen. Für die präparative Verätherung von α -Oxy-Gruppen in Peroxyden hat sich die von uns zuerst angewendete „Phosphorpentoxid-Methode^{6, 8, 15)}“ vielfach bewährt, die auf der mehrtägigen Behandlung der Oxy-Verbindungen in ätherischer Lösung mit P_4O_{10} beruht (Übersicht 3). Derart erhaltene Hydroperoxyäther können auch durch Autoxydation von Äthern erhalten werden. Für den Austausch von $-\text{OH}$ gegen $-\text{OOH}$ bewährten sich ätherische Lösungen von H_2O_2 , die man auch durch Extraktion von Perhydrol mit Äther und Trocknen mit Natriumsulfat erhalten kann.

Zunächst überrascht die leichte Austauschbarkeit der α -Oxy-Gruppen in Peroxyden durch HOO- und ROO- Gruppen. Sie wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß es sich um Halbacetale handelt. In den bestehenden Gleichgewichten ist die Bildung des peroxydischen Halbacetals bzw. Acetals sehr begünstigt.

Auch bei der Ozon-Spaltung von Olefinen entstehen Peroxyde von Carbonyl-Verbindungen^{36, 42)}. Die



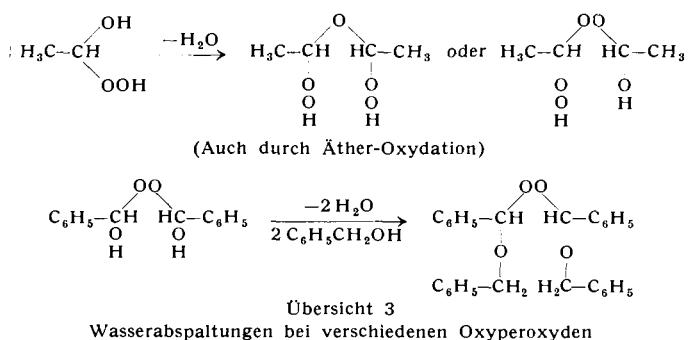
Übersicht 2
Aldehyde und die sich davon ableitenden cyclischen peroxydischen Verbindungen

¹¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1088 [1925].

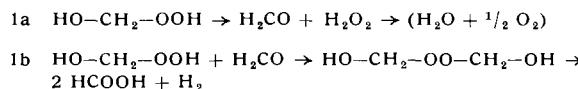
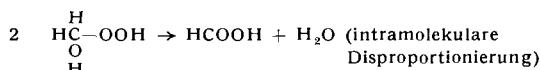
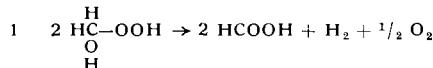
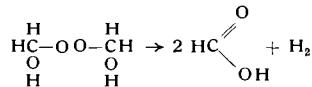
¹²⁾ A. Rieche u. R. Meister, ebenda 65, 1274 [1932].

¹³⁾ A. Rieche u. R. Meister, ebenda 72, 1938 [1939].

¹⁴⁾ A. Rieche u. R. Meister, ebenda 66, 718 [1933].



Während das Di-oxymethylperoxyd durch Alkali nach *Wieland* und *Wingler* einheitlich unter Bildung von H_2 und Ameisensäure zerfällt, laufen beim alkalischen Zerfall des Oxy-methyl-hydroperoxyds die Reaktionen 1 und 2 nebeneinander, und zwar Reaktion 2 zu 27%. Reaktion 1 besteht in Wirklichkeit aus den beiden Reaktionen 1a und 1b, d. h., der Zerfall verläuft auch hier über Di-oxymethylperoxyd:



Nach einem anderen Schema zerfallen Methyl-hydroperoxyd CH_3-OOH und Oxy-dimethylperoxyd $\text{CH}_3-\text{OO}-\text{CH}_2\text{OH}$ unter dem Einfluß von Alkali. Sie spalten reduzierenden Wasserstoff ab.

Die Beobachtung einer interessanten Umwandlung höherer Oxyalkyl-hydroperoxyde verdanken wir *E. Späth*¹⁸⁾. Bei ihrer thermischen Zersetzung werden neben Fettsäure 3–9% der um ein C-Atom niedrigeren Fettsäure erhalten. Wahrscheinlich verläuft dieser Abbau ähnlich der bekannten Überführung aromatischer Aldehyd-Gruppen in Oxyaldehyden in die Oxy-Gruppe. Wie *v. Wacek*¹⁹⁾ zeigte, geht diese Reaktion über Ameisensäure-ester. Das peroxydische Sauerstoff-Atom schiebt sich hierbei zwischen aromatischen Kern und Aldehyd-C-Atom. Solche Sprengungen von C–C-Bindungen durch benachbarte Peroxyd-Gruppen sind auch in anderen Fällen bekannt.

Di-oxymethylperoxyd liefert mit monomerem Formaldehyd eine Dimethylol-Verbindung¹⁵⁾ (vgl. Übersicht 4). Diese kann mit der „Phosphorpentoxyd-Methode“ durch Wasserabspaltung in das cyclische Peroxyd Tetraoxymethylen-monoperoxyd (Per-tetraoxymethylen), hauptsächlich aber unter Abspaltung von H_2O und Formaldehyd in Per-trioxymethylen, destillierbare Öle, die den mehrfach molekularen Aldehyden entsprechen, übergeführt werden. Es zeigt sich oft, daß in Peroxyden, vor allem in ringförmigen Verbindungen, eine Peroxyd-Gruppe einem Sauerstoff-Atom adäquat ist und die physikalischen Daten oft sehr ähnlich sind. Das gilt z. B. für den Paraldehyd und den Monoper-paraldehyd¹³⁾ (vgl. weiter unten Äther und Peroxyd des Isochromans, die sogar fast denselben Schmelzpunkt haben).

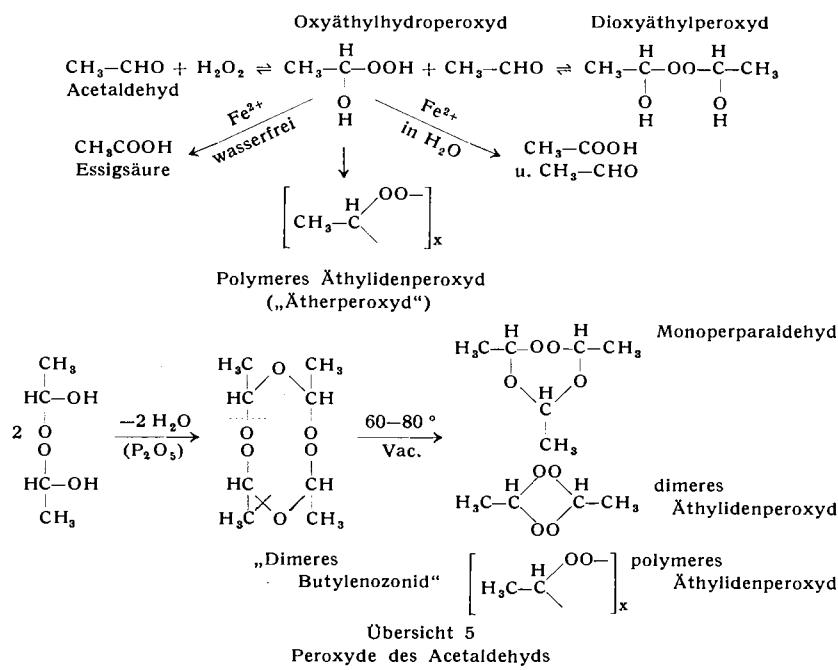
Ein besonders bemerkenswerter Vertreter ist das kristalline Tetra-oxymethylen-diperoxyd, das aus Di-oxymethylperoxyd durch Wasserabspaltung zu erhalten ist¹⁵⁾. Es ist ein 10-Ring, aber chemisch sehr beständig. Der peroxydische Sauerstoff ist kaum nachzuweisen, so daß man daran zweifeln könnte, daß es ein Peroxyd ist. Es explodiert jedoch auf Druck oder Schlag äußerst heftig, ähnlich Knallquecksilber. Auch unter Wasser wirkt es als Initialzünder, aber seine Herstellung und Handhabung ist

¹⁸⁾ A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2328 [1931]; 68, 1465 [1935].

¹⁷⁾ Siehe auch⁴⁾; z. Mechanismus und Kinetik der H_2 -Entwicklung s. a. E. Abel, Z. physik. Chem. 7, 101 [1956].

¹⁹⁾ A. v. Wacek u. A. v. Bézard, ebenda 74, 845 [1941].

zu gefährlich für eine praktische Anwendung. Ganz ähnlich sind die Reaktionen der Anlagerungsprodukte von Acetaldehyd an Wasserstoffperoxyd (vgl. Übersicht 5).



Auch hier besteht ein Gleichgewicht zwischen H_2O_2 , Oxyäthyl-hydroperoxyd³⁾ und Dioxyäthyl-peroxyd²⁰⁾. Das Oxyäthyl-hydroperoxyd wurde von *Wieland* als Zwischenprodukt bei der biologischen Oxydation des Alkohols diskutiert. Wir dürfen heute Oxyalkyl-hydroperoxyde ganz allgemein als erste Einwirkungsprodukte des Sauerstoffs bei der Autoxydation von Alkoholen annehmen. Der katalytische Zerfall des Oxyäthyl-hydroperoxyds mit Fe(II)-sulfat führt in Wasser zu Acetaldehyd und Essigsäure, wasserfrei fast nur zu Essigsäure³⁾. Wasserabspaltung durch Erwärmen und Evakuieren liefert das zähflüssige polymere explosive Äthyliden-peroxyd, das sich auch in den Rückständen autoxydierten Äthers befindet und deren Gefährlichkeit bedingt.

Verätherung zweier Di-oxyäthylperoxyd-Moleküle führt zu einem tetrameren cyclischen 10-Ring-Acetal¹³⁾, das im Gegensatz zum Formaldehyd-Analogon nicht sehr beständig ist und das man als „dimeres Butylenozonid“ auffassen kann. Man kann es thermisch im Vakuum „cracken“ und erhält dabei Monoper-paraldehyd, der dem Paraldehyd ähnlich ist. Durch Depolymerisation des Äthyliden-peroxyds sublimiert und setzt sich kristallin im Kühler das dimere Äthylidenperoxyd ab. Es ist das reibungsempfindlichste und explosivste Peroxyd, das wir kennen. Allerdings ist es infolge der 6-Ringstruktur mit 2 Peroxyd-Gruppen chemisch ziemlich beständig. Ketonperoxyde sind weniger reibungsempfindlich und explosiv als dieses, obwohl die Konstitution des dimeren Acetonperoxyds ganz ähnlich ist.

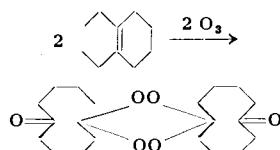
Ketonperoxyde

Dimere und mehrfach molekulare Ketonperoxyd-Konfigurationen sind sterisch sehr begünstigt. Sie treten auch als ziemlich stabile Spaltprodukte der Ozonisierung von 1,1-disubstituierten Äthylenen auf und boten daher, z. B. in Versuchen von *Criegee* und von *Milas*, die Möglichkeit, wichtige Aufschlüsse über den Ablauf der Ozon-Spaltung

²⁰⁾ H. *Wieland* u. A. *Wingler*, Liebigs Ann. Chem. 431, 311 [1923]; H. *Wieland* u. H. *Rau*, ebenda 436, 259 [1923]; Weitere Dioxyäthylperoxyde: W. *Eggerslüss*: Organ. Peroxyde, Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, Nr. 61.

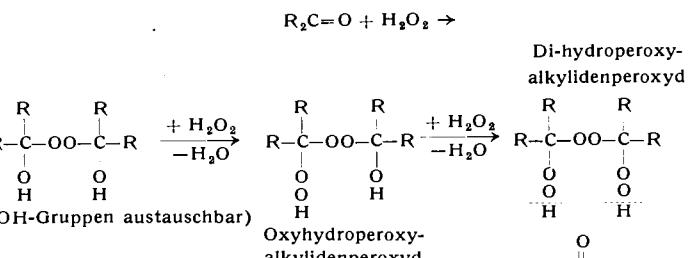
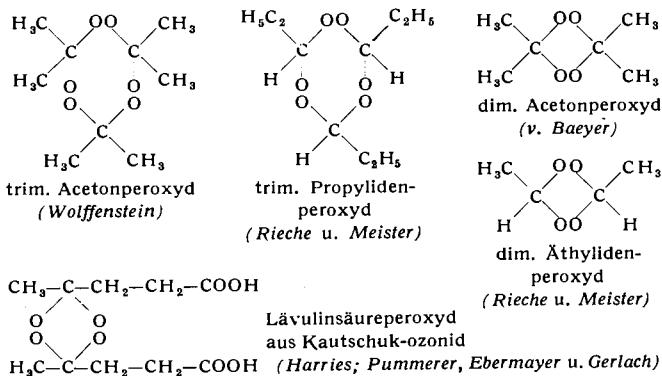
zu erhalten. Offenkettige Olefine mit vier Substituenten an den doppelt gebundenen C-Atomen liefern bei der Ozon-Spaltung keine Ozonide, sondern dimere Ketonperoxyde²¹⁾.

Aus Tetraphenyl-äthylen entsteht das dimere Benzo-phenon-peroxyd²²⁾, aus Stilben Dibenzal-diperoxyd²²⁾. Bei der Ozonisierung von Oktalin erhielt *Hückel*²³⁾ eine Verbindung, die man zunächst auf Grund der Analyse als normales Ozonid auffaßte, jedoch nach *Criegee*²⁴⁾ wohl dieselbe Summenformel, aber doppeltes Molekulargewicht hat und ein dimeres Peroxyd des Cyclodecandions ist:



Mit der Natur der Ketonperoxyde haben wir uns schon 1929 beschäftigt und die Konstitution der Acetonperoxyde als di- und trimere Verbindungen durch Vergleich mit dem synthetischen trimeren Propyliden-peroxyd und dem dimeren Äthyliden-peroxyd bewiesen.

Die beiden Acetonperoxyde konnten wir auch aus den Autoxydationsprodukten des Diisopropyl-äthers isolieren²⁵⁾. *Criegee* und Mitarbeiter haben dies erneut bestätigt und den Bildungsmechanismus der mehrfach molekularen und cyclischen Ketonperoxyde am Cyclohexanon bewiesen⁹⁾. Die Übersicht 6 zeigt die Ähnlichkeit von



Beim Cyclohexanon wurden die beiden Peroxyde von *Criegee*, *Schnorrenberg* u. *Becke* gefaßt

Übersicht 6 Dimere und trimere Ketonperoxyde und ihre Bildung

²¹⁾ R. *Criegee* u. G. *Lohaus*, Liebigs Ann. Chem. 583, 6 [1953].

²²⁾ C. S. *Marvel* u. V. *Nichols*, J. Amer. chem. Soc. 60, 1455 [1938]; J. org. Chemistry 6, 296 [1941].

²³⁾ W. *Hückel*, R. *Danneel*, A. *Schwartz* u. A. *Gercke*, Liebigs Ann. Chem. 474, 121 [1929].

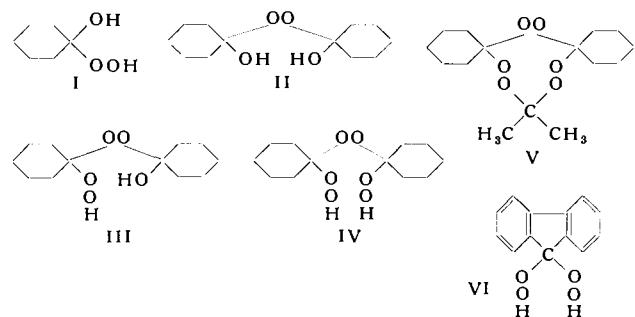
²⁴⁾ R. *Criegee* u. G. *Wenner*, ebenda 564, 9 [1949].

²⁵⁾ A. *Rieche* u. K. *Koch*, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1016 [1942].

trimerem Acetonperoxyd mit Propyliden-triperoxyd und des dimeren mit Äthyliden-di-peroxyd. Das ziemlich explosive Propyliden-triperoxyd ließ sich aus Oxypropyl-hydroperoxyd mit P_2O_5 gewinnen²⁴⁾. Es ist wie trimeres Acetonperoxyd ein 9-Ring mit drei Peroxyd-Gruppen und drei C-Atomen, aber weniger beständig als dieses. Auch das Lävulinsäureperoxyd, das R. Pummerer aus dem Kautschuk-ozonid erhielt und aufklärte, gehört zur Gruppe der dimeren Ketonperoxyde²⁵⁾.

Während bei Aldehyden die Additionsprodukte von H_2O_2 gefaßt werden können, gelingt dies bei den Addukten ringoffener Ketone nicht. Eine OH-Gruppe an einem C-Atom, das eine Peroxyd-Gruppe trägt, verhält sich wie eine tert. Alkohol-Gruppe und kann mit H_2O_2 gegen —OOH ausgetauscht werden. Die OH-Gruppen in dem hypothetischen Addukt aus H_2O_2 und Aceton, Dioxy-diisopropyl-peroxyd, können also mit H_2O_2 zu einem von R. Criegee isolierten Di-hydroperoxy-isopropyl-peroxyd reagieren (Übersicht 6). Wenn sich eine solche Verbindung mit einer Molekel Aceton unter H_2O -Abspaltung acetalisiert, so erhält man trimeres Acetonperoxyd. Die Reaktion geht im stark sauren Medium vor sich. Ob sich dimere oder trimere Ketonperoxyde bilden, oder wie bei cyclischen Ketonen die C—C-Bindung gesprengt wird und die Lactone entstehen (Baeyer-Villiger-Reaktion²⁷⁾), soll von der Säuremenge abhängen²⁸⁾. Das dimere Acetonperoxyd — von v. Baeyer aus Aceton mit Caroscher Säure erhalten — entsteht durch Umsatz des Dioxyisopropyl-peroxyds mit einer Molekel H_2O_2 unter Ringschluß durch Wasserabspaltung. Criegee und Mitarbeiter haben die prinzipielle Möglichkeit dieses Reaktionsverlaufes am Cyclohexanon bewiesen, wo, wie N. A. Milas zuerst zeigte²⁹⁾, die Addukte mit H_2O_2 zu fassen sind.

Analog zu den Aldehyden nahm Milas für die beiden Peroxyde, die er aus Cyclohexanon und H_2O_2 erhielt, ein Oxycyclohexanyl(I)- und Dioxcyclohexanyl-peroxyd (II) an. Ähnlich wurden von ihm die Reaktionsprodukte von Cyclopentanon mit H_2O_2 formuliert²⁹⁾. Criegee zeigte, daß I nicht vorliegt³⁰⁾, wohl aber II und Oxy-hydroperoxydicyclohexyl-peroxyd (III) entstehen und auch ein Bis-hydroperoxydicyclohexyl-peroxyd (IV) gebildet werden kann.



Criegee gelang nun die Acetalisierung der Verbindung IV mit Aceton zu einem Analogon des trimeren Acetonperoxyds (V), womit der Bildungsmechanismus des trimeren Acetonperoxyds bewiesen ist.

Monomere Ketonperoxyde sind bisher noch nicht isoliert worden. G. Wittig³¹⁾ gewann aus Fluoren mit ätheri-

²⁶⁾ R. Pummerer, G. Ebermayer u. K. Gerlach, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 804 [1931].

²⁷⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, ebenda 32, 3625 [1899]; 33, 858 [1900].

²⁸⁾ W. Dittber, M. Juckel u. H. Stephan, J. prakt. Chem. 154, 219 [1940].

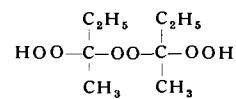
²⁹⁾ N. A. Milas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. 61, 2430 [1939]; W. Cooper u. W. H. T. Davison, J. chem. Soc. [London] 1951, 1340.

³⁰⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949]; W. Cooper u. W. H. T. Davison, J. chem. Soc. [London] 1952, 1180.

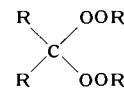
³¹⁾ G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 295 [1940].

schem H_2O_2 und Phosphorpentoxyd ein Peroxyd, dessen analytische Daten auf ein „Oxoxyd“ des Fluorenons deuten. Criegee³⁰⁾ konnte aber nachweisen, daß das Peroxyd eine Doppelverbindung des 9,9-Bis-hydroperoxyfluorens (VI) ist mit 2 Molekülen Fluoren. Es wurde auch ein dimeres Fluorenperoxyd erhalten.

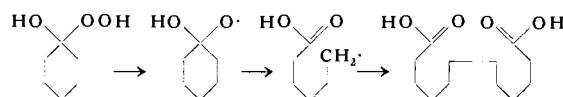
Verschiedene Hydroperoxyde, die sich von Ketonen ableiten, sind gute Katalysatoren, besonders für die Härtung von Polyestern. Sie werden technisch hergestellt und in Form von konzentrierten Lösungen, z. B. in Weichmachern oder Lösungsmitteln, in den Handel gebracht³²⁾. Bewährt haben sich ein Bis-hydroperoxyd des Methyläthylketons, eines des Methylisobutylketons und die Cyclohexanonperoxyde.



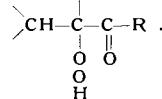
Im Gegensatz zu Aldehyden, die mit Alkyl-hydroperoxyden nur Oxy-dialkylperoxyde, also Halbacetale, liefern (s. folgenden Abschnitt), lagern Ketone in Gegenwart von etwas Säure 2 Molekülen Alkyl-hydroperoxyd unter Acetal-Bildung an:



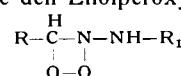
Es sind dies ziemlich beständige Verbindungen³³⁾. Die Hydroperoxyde cyclischer Ketone (also Addukte dieser mit H_2O_2) bieten neue interessante Möglichkeiten, zu Dicarbonsäuren zu gelangen, eine Reaktion, die von Cooper, Davison und von Hawkins³⁴⁾ untersucht wurde. Hier sei ein vereinfachtes Schema dieser Spaltung mit Eisen(II)-salz, die zu einer Dimerisierung eines Radikals führt, gegeben. Aus Cyclohexanon und H_2O_2 wird über das Oxy-hydroperoxyd Dodecan-1,12-dicarbonsäure erhalten.



Auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf solche Ketone, die besonders zur Enol-Bildung neigen, entstehen Ketonperoxyde. Früher war man allgemein geneigt, bei Verbindungen mit Doppelbindung eine Addition des O_2 an diese unter Bildung eines Vierringes anzunehmen. So wurden zunächst auch die Enolperoxyde formuliert. In Wirklichkeit entstehen aber α -Ketonhydroperoxyde:



Busch und Dietz^{34a)} gaben den von ihnen gefundenen Phenylhydrazone-peroxyden ebenfalls die den Enolperoxyden zugeschriebene 4-Ringstruktur:



Criegee^{34a)} zeigte aber, daß auch diese Hydroperoxyde sind. Sie bilden sich nach einem Radikalmechanismus aus C-Radikalen, die durch elektromere Verschiebung aus Stickstoff-Radikalen entstanden sind. Die Bildung der α -Keton-

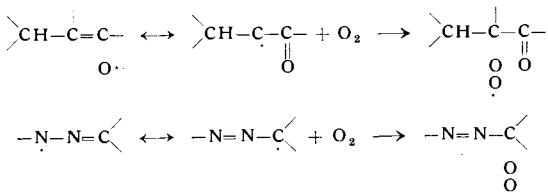
³²⁾ Z. B. Elektrochem. Werke München A.G., Höllriegelskreuth.

³³⁾ F. H. Dickey, F. F. Rust, R. S. Tressler u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 71, 1432 [1949]; Ind. Engng. Chem. 41, 1673 [1949].

³⁴⁾ Distillers Co. Ltd. Edinburgh, E.P. 740747 [1951], Chem. Zbl. 1956, 1184. Bildung von Diketonen aus cycl. Hydroperoxyden siehe: E. G. E. Hawkins, J. chem. Soc. [London] 1950, 2801; E. G. E. Hawkins u. D. P. Young, ebenda 1950, 2804.

^{34a)} W. Busch u. W. Dietz, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3277 [1914]; R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 84, 219 [1951]; K. H. Pausacker, J. chem. Soc. [London] 1950, 3478.

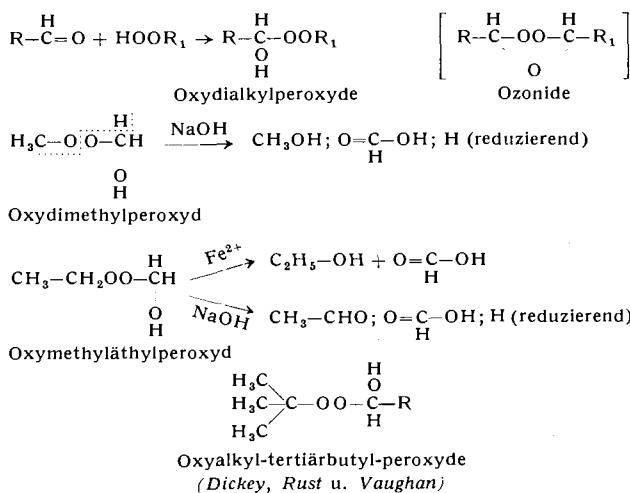
hydroperoxyde aus Enolen und der Hydrazon-peroxyde verläuft nach einem analogen Radikalmechanismus:



Da sich „Enolperoxyde“ auch im alkalischen Medium bilden können, so kommt hierfür auch ein Ionenmechanismus in Frage.

Oxy-dialkylperoxyde

Im Zusammenhang mit den Hydroperoxyd-Addukten der Aldehyde sind die Oxy-dialkylperoxyde zu erwähnen, von denen wir die ersten und ein- fachsten Vertreter, Oxy-dimethylperoxyd, Oxy-methyläthylperoxyd u. a., 1930 herstellten⁵). Sie stehen physikalisch und chemisch den Ozoniden nahe (Übersicht 7).



Übersicht 7

Oxy-dialkylperoxyde und ihre Umwandlungen

Peroxydische Halbacetale sind beständiger als gewöhnliche Halbacetale. So sind auch die Oxy-dialkylperoxyde destillierbare, ziemlich beständige Verbindungen. H_2O Sehr explosiv ist nur der einfachste Vertreter, das Oxy-dimethylperoxyd $\text{CH}_3\text{—OO—CH}_3\text{OH}$.

Besonders empfindlich sind sie gegen Alkali, schon gegen Glas, worin sie unter Gasentwicklung zerfallen. Aus einer Oxymethyl-Gruppe wird dabei stets Ameisensäure und Wasserstoff gebildet, der starke Reduktionswirkungen besitzt. Man kann mit diesem Peroxyd Küpenfarbstoffe verküpen. Mit Fe^{2+} entsteht auch Ameisensäure, aber das freiwerdende H-Atom wird zur Reduktion der Peroxyd-Gruppe verbraucht. Es tritt also intramolekulare Disproportionierung unter Bildung von Ameisensäure und dem entspr. Alkohol ein. Diese Befunde sind wichtig im Hinblick auf Reaktionen der Ozonide, denen die Oxy-dialkylperoxyde nahestehen. Isomer sind ihnen die Hydroperoxy-

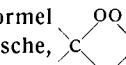
äther: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$. Auch höhere Aldehyde ließen sich an

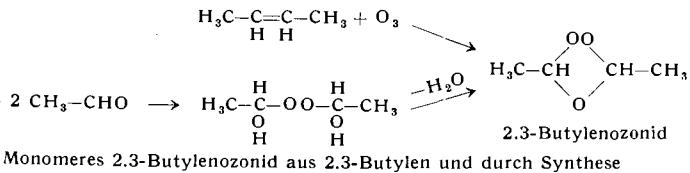
Alkyl-hydroperoxyde anlagern. Die Additionsprodukte von tert.-Butyl-hydroperoxyd an Aldehyde und Ketone sind besonders beständig und sollen gute Polymerisationskatalysatoren sein³⁵).

Ozonide und ihre Spaltung

Die Ergebnisse bei der Untersuchung der einfachen Peroxyde drängten zur Nutzanwendung auf die Ozonide, deren Bearbeitung wir 1928 begannen. Seit den grundlegenden Untersuchungen von *C. Harries* und Mitarbeitern³⁶), dessen experimentelle Ergebnisse sich übrigens fast immer wieder bestätigten, wenn sie auch oft schwer reproduzierbar waren, und einigen Arbeiten von *Briner* war keine systematische Bearbeitung gefolgt. In diese Zeit fallen auch einige Veröffentlichungen von *F. G. Fischer*, der Ozon u. a. auch auf Äther³⁷), Alkohole und Benzaldehyd³⁸) einwirken ließ.

Aus Äthern wurde Wasserstoffperoxyd neben Ester und etwas Aldehyd erhalten, aus primären Alkoholen ebenfalls H_2O_2 und Aldehyde, bzw. daraus Säuren. Aldehyde liefern Persäuren.

Viele Vorstellungen, über Natur und Spaltung der Ozonide waren auf Grund der Erkenntnisse der Peroxyd-Chemie unhaltbar geworden. Nicht einmal die Konstitution der als „Ozonide“ bezeichneten, oft sehr zersetzblichen Anlagerungsprodukte war sicher. *Staudinger* hatte 1925 in kluger Intuition seine bekannte Isozonid-Formel aufgestellt³⁹⁾. Danach sind Ozonide cyclische,  peroxydische Acetale. Dies suchten wir durch physikalischen und chemischen Vergleich mit entspr. Peroxyden zu beweisen. Die UV-Absorption von Ozoniden, z. B. des Äthylenozonids und 2.3-Butylenozonids und von Dimethylperoxyd, Mono-oxy-dimethylperoxyd erwiesen sich als sehr ähnlich⁴⁰⁾. Auch vergleichende refraktometrische Messungen ergaben eindeutig, daß in den Ozoniden die Peroxyd-Gruppe ähnlich gebunden ist wie in den Peroxyden. Die Ozonide, auch die mehrfach molekularen, ähneln in ihrer UV-Absorption den cyclischen Ketonperoxyden, also z. B. dem dimeren und trimeren Acetonperoxyd. Heute würde man IR-spektroskopisch wesentlich genauere Strukturvergleiche machen können⁴¹⁾. Auch alle anderen physikalischen Daten von Alkylperoxyden und entspr. Ozoniden waren recht ähnlich. Es konnte auch nachgewiesen werden, daß die bei der hydrolytischen Spaltung von Ozoniden entstehenden sog. Aldehydperoxyde von C. *Harries* in Wirklichkeit Di-oxyalkylperoxyde sind⁴²⁾. Das war wichtig, denn dann mußte es auch möglich sein, Dioxy-alkylperoxyde durch Wasserabspaltung in Ozonide überzuführen:



aus Di-oxyäthylperoxyd

Laßt man auf Di-*o*xyethylperoxyd in Äther längere Zeit P_2O_5 einwirken, so ergibt die Aufarbeitung durch Destillation als Rückstand ein dimeres Butylen-ozonid, als Destillat eine explosive peroxydische Flüssigkeit⁴³). Diese erwies sich tatsächlich als identisch mit dem Ozonid des

- 36) C. Harries u. Mitarb., Zusammenfassg., Liebigs Ann. Chem. 343, 311 [1905]; 374, 288 [1910]; 390, 235 [1912]; 410, 1 [1915]; C. Harries: Das Ozon und seine Einwirkung auf organ. Verbb., Springer, Berlin 1916.

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

38) F. G. Fischer, H. Düll u. J. R. Volz, ebenda 486, 80 [1931].

39) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1088 [1925].

40) A. Rieche: Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff, Dresden 1931; A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 199 [1942]; UV-Absorption des Hydroperoxyds u. d. einfacheren Mono- u. Dialkylperoxyde in Lsg. siehe: E. Lederle u. A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2573 [1929].

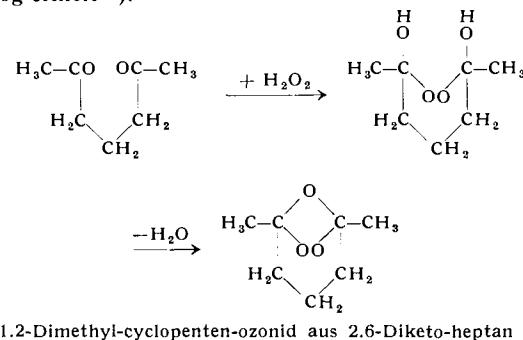
41) IR-Spektren reiner Ozonide siehe R. Criegee, A. Kerckow u. H. Zinke, Chem. Ber. 88, 1878 [1955]; F. K. Schauder, Dissert., Karlsruhe 1957.

42) A. Rieche, S.-B. physik.-med. Soz. Erlangen 61, 369 [1929]; Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff, Dresden 1931, S. 154; F. G. Fischer, H. Düll u. J. L. Volz, Liebigs Ann. Chem. 486, 82 [1931]; A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 203 [1942].

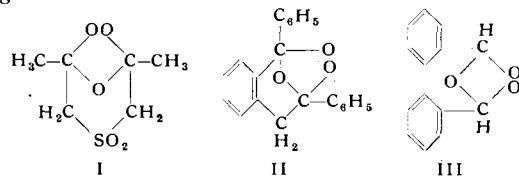
43) A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1274 [1932].

2.3-Butylens, demselben, das man durch Ozonisierung von Butylen erhält. Durch diese Synthese eines Ozonids ohne Ozon war die Richtigkeit der *Staudingerschen* Acetal-Formel erstmalig bewiesen.

Unsere Befunde wurden später durch eine „Ozonid-Synthese“ von *R. Criegee* bestätigt, der das 1.2-Dimethyl-cyclopenten-ozonid aus 2.6-Diketo-heptan mit H_2O_2 und P_2O_5 analog erhielt⁴⁴⁾.

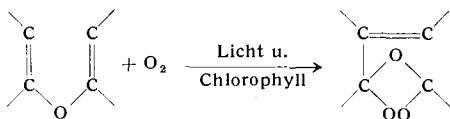


Das für die Ozonid-Synthese von *Criegee* gewählte Beispiel ist besonders günstig, da das Ozonid wie auch andere Ozonide mit 6- und 7-Ringen sehr beständig ist. Aus 1.2-Dimethyl-cyclohexen wird kein monomeres Ozonid erhalten. Das dem Dimethyl-cyclopenten-ozonid ähnliche Ozonid des Dimethyl-butadiensulfons^{45, 47)} (I) und des 1.2-Diphenylindens⁴⁶⁾ (II) ist auch monomer, kristallin und recht beständig. *Criegee* und *Lohaus*⁴⁷⁾ stellten die Regel auf, daß sich beständige Ketozenide nur aus solchen Olefinen bilden, die die Doppelbindung in einem 5-Ring haben.



Das Ozonid des Phenanthrens (III), das einen 7- und einen 8-Ring enthält, ist ebenfalls recht beständig⁴⁸⁾. Doch spricht dies nicht gegen diese Regel; denn es ist kein Ketozenid, sondern eines, das sich von einem Dialdehyd ableitet.

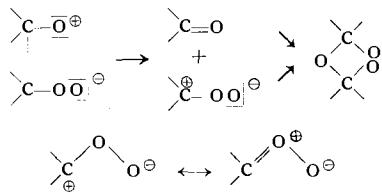
Eine dritte Möglichkeit, zu „Ozoniden“ durch photosensibilisierte Oxydation von substituierten Furanen zu gelangen, stammt von *G. O. Schenck*. Diese beruht auf der 1.4-Addition von Sauerstoff an ein Dien und ist ein besonderer Fall einer Dien-Synthese⁴⁹⁾. Sie ist begünstigt bei 2.5-substituierten Furancen.



Inzwischen sind sehr viele weitere Arbeiten über die Ozon-Spaltung erschienen. Die bedeutendsten sind zweifellos die von *R. Criegee* und Mitarbeitern. Von *R. Criegee* stammt auch ein überaus glücklicher Gedanke, der alle die vielfältigen Reaktionen und Spaltungen ganz einheitlich zu erklären vermag: Das Auftreten eines peroxydischen Zwitterions neben der Carbonyl-Verbindung bei der

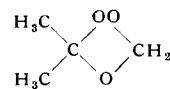
- ⁴⁴⁾ *R. Criegee u. G. Lohaus*, *Chem. Ber.* 86, 1 [1953].
⁴⁵⁾ *E. de Roy van Zuydewijn u. J. Böeseken*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 53, 674 [1934].
⁴⁶⁾ *P. S. Bailey*, *Chem. Ber.* 87, 993 [1954].
⁴⁷⁾ *R. Criegee u. G. Lohaus*, *Liebigs Ann. Chem.* 583, 6 [1953].
⁴⁸⁾ *W. J. Schmitt, E. J. Moriconi u. W. F. O. Connor*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 5640 [1955].
⁴⁹⁾ *G. O. Schenck*, *Liebigs Ann. Chem.* 584, 162 [1953].

Ozon-Spaltung⁵⁰⁾. Dieses Zwitterion, das sehr reaktionsfähig ist, vermag alle Folgereaktionen verständlich zu machen.



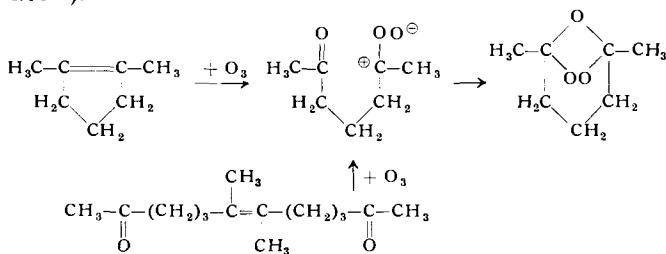
Radikale kommen nicht in Frage, da bei der Ozonisation von Styrol kein Polystyrol gebildet wird. Auch nimmt die Geschwindigkeit der Ozonid-Bildung mit wachsender Polarität des Lösungsmittels zu und steigt durch Anwesenheit elektronenspendender Gruppen⁵¹⁾. Das Zwitterion hat eine gewisse Lebensdauer, da es resonanzstabilisiert ist.

R. Criegee und Mitarbeiter haben durch viele Versuche bewiesen, daß vor der Ozonid-Bildung eine vollständige Trennung beider C-C-Bindungen des Olefins eintritt. Das Zwitterion kann nicht nur mit der eigenen Carbonyl-Verbindung reagieren, sondern, wenn deren Reaktionsfähigkeit gering ist, auch mit zugefügten fremden, z. B. mit Formaldehyd. Ketone reagieren mit dem Zwitterion viel langsamer als Aldehyde. Darum werden Ketozenide nur bei Vorliegen der Doppelbindung in einem Ring, besonders im 5-Ring, erhalten. Sonst ist die Polymerisation des Zwitterions zu einem mehrfach molekularen Ketonperoxyd schneller als die Addition an das Keton. So gab denn auch die Reaktion von Tetramethyl-äthylen mit Ozon, das für sich Acetonperoxyd liefert, in Gegenwart von Formaldehyd, da das Zwitterion nicht mit Aceton reagieren kann, das Ozonid des Isobutylens⁵²⁾.



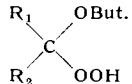
Die Spaltung des Olefins in zwei Bruchstücke vor der Bildung des Ozonids wurde auch dadurch bewiesen, daß aus cis-trans-isomeren Olefinen identische Ozonide entstehen^{53, 50)}. Ältere Versuche, die Frage am reinsten Ölsäure- und Elaidinsäureozonid zu klären, konnten zu keiner endgültigen Entscheidung kommen, da die untersuchten Objekte ungeeignet waren. Danach ist also das, was wir als Ozonid bezeichnen, erst ein Stabilisierungsprodukt, eine Verbindung von Zwitterion mit einer Carbonyl-Verbindung.

Ein weiterer eindrucksvoller Beweis für das Auftreten des Zwitterions ist die Herstellung des bei den „Ozonid-Synthesen“ schon erwähnten 1.2-Dimethyl-cyclopenten-ozonids sowohl durch Ozonisierung des 1.2-Dimethyl-cyclopentens als auch des 6.7-Dimethyl-dodecen-6-dions-2.11⁵⁴⁾.

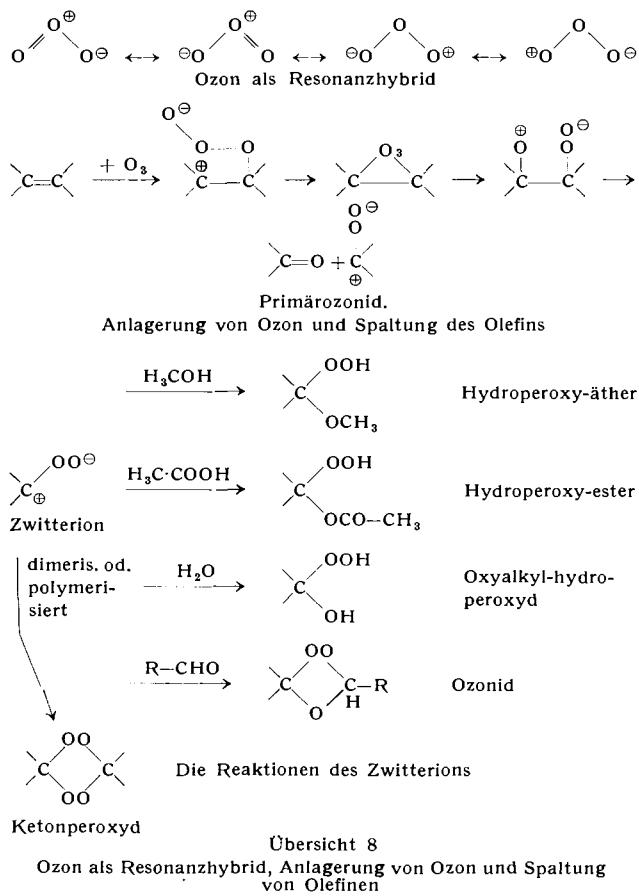


- ⁵⁰⁾ *R. Criegee*, *Liebigs Ann. Chem.* 583, 9 [1953]; *G. Lohaus*, *Chem. Ber.* 87, 1708 [1954]; *R. Criegee, A. Kerckow u. H. Zinke*, ebenda 88, 1878 [1955].
⁵¹⁾ *J. P. Wibaut, E. L. J. Sixma, L. W. F. Kampschmidt u. H. Boer*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 69, 1355 [1950]; 71, 761 [1952].
⁵²⁾ *R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke*, *Chem. Ber.* 87, 766 [1954].
⁵³⁾ *G. Lohaus*, *Dissert.*, Karlsruhe 1952; *S. M. Goodwin, N. M. Johnson u. B. Witkop*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 4273 [1953].
⁵⁴⁾ *G. Lohaus*, *Chem. Ber.* 87, 1708 [1954].

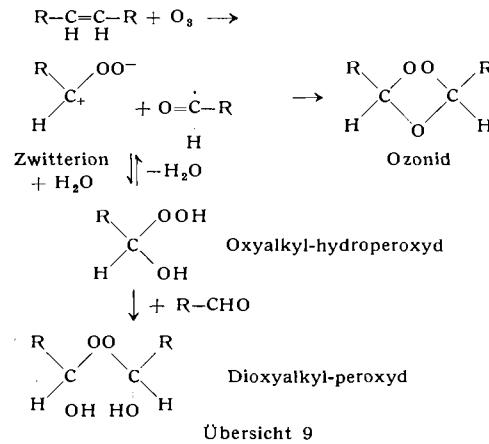
N. A. Milas⁵⁵⁾ konnte bei der Ozonisierung von tetrasubstituierten Äthylenen in Gegenwart von tert.-Butanol und Schwefelsäure das Zwitterion durch das Trimethyl-Carbeniumion abfangen. Es bildeten sich Hydroperoxyäther:



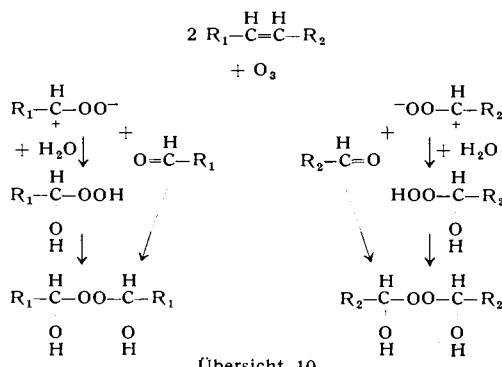
Es bleibt noch zu klären: Wie verläuft das erste Stadium der Ozon-Reaktion? Die Ursache für die Anlagerung ist der polare Bau des Ozons, dessen mittleres Sauerstoff-Atom nach *Lewis* und *Smith* positiv polarisiert ist. Nach neueren Messungen ist es als ein Resonanzhybrid aufzufassen⁵⁶⁾ (Übersicht 8). Nach *Wibaut* und Mitarbeitern ist Ozon ein elektrophiles Reagens⁵¹⁾, und *Meinwald*⁵⁷⁾ ist der Meinung, daß nur eines der äußeren O-Atome ein Elektronensextett hat und dadurch die elektrophilen Eigenschaften bedingt sind. Letzterer stellt auch fest, daß die Ozon-Reaktion nicht – wie es zunächst schien – im Gegensatz zur *Markownikoffschen* Regel steht. Er gibt aus diesen Gründen der Formulierung der Primärozonide als 5-Ring den Vorzug. Durch Anlagerung von Ozon wird die Doppelbindung des Olefins so polarisiert, daß die π -Elektronen sich zum positiven O-Atom des Ozons hin bewegen. Ein Primärozonid muß auftreten, obwohl bisher alle Bemühungen, es zu fassen, vergeblich waren. Jedenfalls muß es sehr labil sein und sich sofort weiter umlagern. Wahrscheinlich geht die Umwandlung über ein erstes Zwitterion, bei dem also die C–C-Bindung noch erhalten ist, dann in das genannte Zwitterion von *Criegee* über, das durch Resonanzstabilisierung eine gewisse Lebensdauer hat. Von ihm leiten sich alle Folgeprodukte der Ozon-Reaktion ab.



Betrachten wir alle Ergebnisse und Vorstellungen zusammenfassend, so kann man das folgende allgemeine Schema für die Ozon-Spaltung und die Bildung von Oxyalkyl-hydroperoxyden und Dioxyalkyl-peroxyden bei der Spaltung in Gegenwart von Wasser einerseits und der Synthese von Ozoniden aus Oxyperoxyden unter Wasserabspaltung andererseits aufstellen (Übersicht 9). Das Zwitterion nimmt die Schlüsselstellung ein, über die die Reaktion – Ozonid-Spaltung und Synthese – in beiden Richtungen verläuft.



Es ist lange bekannt, und es hat zuerst bei eigenen Untersuchungen über die Ozonisierung von Ölsäure überrascht, daß bei der Spaltung unsymmetrischer Ozonide symmetrische Di-oxyalkylperoxyde entstehen. Die Übersicht 10 erklärt dieses. Das Zwitterion sucht sich offenbar



aus einem Bestreben zur Symmetrie die Moleküle der stammesverwandten Carbonyl-Verbindung heraus und stabilisiert sich damit zum Dioxy-alkylperoxyd, vorausgesetzt, daß die Carbonyl-Verbindung genügend reaktionsfähig ist. In Abwesenheit von Wasser müßten nach diesem Schema vielleicht auch aus unsymmetrischen Olefinen zwei verschiedene symmetrische Ozonide entstehen können.

Anomale Ozon-Spaltung

Die Ozon-Spaltung wird viel für die Konstitutionsermittlung verwendet, und aus der Kohlenstoff-Zahl der Spaltstücke wird z. B. auf die Lage einer Doppelbindung geschlossen. Von den verschiedenen hier in Frage kommenden Komplikationen sei nur eine erwähnt, nämlich die Kürzung der Kette, die in die Literatur als „anomale Spaltung“ eingegangen ist. Diese „anomale Spaltung“ wurde zuerst von *Rieche* und Mitarbeitern beobachtet, und zwar

⁵⁵⁾ N. A. Milas, P. Davis u. S. T. Nolan jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 2536 [1955].

⁵⁶⁾ R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus u. W. Gordy, J. chem. Physics 21, 851 [1953].

⁵⁷⁾ J. Meinwald, Chem. Ber. 88, 1889 [1955].

am Ölsäureozonid durch Auftreten von Gasen mit einem C-Atom⁵⁸). Es traten auf: Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff. Je nach Spaltbedingungen oder Anwendung von Metallsalzen als Katalysatoren war das Gas verschieden zusammengesetzt. Immer tritt aber ein Abbau der Kohlenstoff-Kette ein. Es waren auch Andeutungen für Bruchstücke mit kürzerer C-Kette vorhanden, die aber nicht isoliert werden konnten. Beim Ölsäureozonid unterliegen 14% der Ozonid-Moleküle der Kürzung der Kohlenstoff-Kette.

K. Ziegler und Mitarbeiter haben später in einer sehr exakten Untersuchung an reinstem Dodecen-(6) und anderen reinen Olefinen die anomale Spaltung bestätigt⁵⁹). Sie konnten auch die Bruchstücke mit verkürzter Kohlenstoff-Kette mit Hilfe einer Drehbandkolonne herausdestillieren. Sie erhielten aus Dodecen 2% Valeriansäure und 0,8% Buttersäure. Säuren mit mehr als 6 C-Atomen entstanden nicht. Es trat also keine Verschiebung der Doppelbindung ein, sondern ein zusätzlicher Abbau. Da neben der Ozonisierung auch immer noch eine Autoxydation mit O_2 verlaufen muß, so wäre an Verschiebungen von Doppelbindungen durchaus zu denken. Bei der Autoxydation von Ölsäure wurden von Ross⁶⁰) vier Hydroperoxyde erhalten, die auf vier mesomere Grenzzustände zurückzuführen sind.

K. Ziegler nimmt an, daß der Abbau der Kette bei der Zersetzung der Ozonide oder der peroxydischen Umwandlungsprodukte eintritt. Auch käme ein Angriff einer peroxydischen Stufe oder der für die Aufarbeitung nach Wilms⁶¹) verwendeten Peressigsäure auf die Aldehyde in Frage. Die Reaktion erinnert an die Abspaltung von Aldehyd-Gruppen mit Peressigsäure aus aromatischen Oxyaldehyden von Böeseken und v. Wacek⁶²) über Ameisensäureester und an die Reaktion von E. Späth, daß Oxyalkylhydroperoxyde, die ja auch bei der hydrolytischen Spaltung von Ozoniden auftreten müssen, unter Kürzung der C-Kette in den jeweils um ein C-Atom ärmeren Alkohol übergehen.

Überführung von Olefinen in Fettsäuren

Für Zwecke der Konstitutionsermittlung werden Ozonide auch direkt in Fettsäuren übergeführt, z. B. nach der Methode von F. Asinger mit Silberoxyd⁶³). Erwähnt sei schließlich noch ein präparatives Verfahren zur direkten Überführung von Olefinen in Carbonsäuren⁶⁴), das von technischer Bedeutung werden könnte, nachdem heute Ozon großtechnisch billig gewonnen, z. B. in den USA in verflüssigtem Zustand verwendet wird⁶⁵). Das Verfahren beruht auf der Spaltung während der Ozonisierung durch Wasser und Säuren, wobei die Spaltstücke sofort zu Säuren weiteroxydiert werden. Man erreicht dies durch Ozonisierung in der Wärme unter spaltenden Bedingungen. Ölsäure wird so glatt in Pelargonsäure und Azelainsäure gespalten, Undecylensäure liefert fast die theoretische Menge Sebacinsäure und Ameisensäure. Langkettige Olefine können durch Heißozonisation direkt in Seifenfettsäuren übergeführt werden.

⁵⁸) A. Rieche: Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopff, Dresden 1931, S. 153; A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 215 [1942].

⁵⁹) K. Ziegler, W. Hechelhammer, H. D. Wagner u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 99 [1950].

⁶⁰) J. Ross, A. J. Gebhard u. J. F. Gerecht, J. Amer. chem. Soc. 71, 282 [1949].

⁶¹) H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 96 [1950].

⁶²) A. v. Wacek u. A. v. Bézard, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 845 [1941]; J. Böeseken u. Mitarb., z. B. Recueil Trav. chim. Phys. 48, 363 [1929]; 52, 874 [1933]; 58, 815 [1936]; 58, 528 [1939].

⁶³) F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656 [1942]; andere Methoden siehe A. L. Henne u. P. Hill, J. Amer. chem. Soc. 65, 752 [1943]; H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 96 [1950].

⁶⁴) A. Rieche, D.R.P. 565 158 vom 20. 3. 1931.

⁶⁵) Siehe z. B. G. M. Platz u. C. K. Hersh, Ind. Engng. Chem. 48, 742 [1956].

Bildung von Peroxyden der Carbonyl-Verbindungen durch Autoxydation

Eng verknüpft mit der Ozonisierung sind die Autoxydationsvorgänge. Verbindungen, die eine aktive CH-Bindung haben, unterliegen besonders leicht der Autoxydation. Hier seien die Autoxydationsvorgänge jedoch nur so weit behandelt, als eigene Arbeiten berührt werden und die Autoxydation zu Peroxyden der Carbonyl-Verbindungen führt.

Vor etwa 25 Jahren hat Rieche versucht, die vielfältigen Erscheinungen der Autoxydation unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Es wurde ein allgemeines Schema der Autoxydation organischer Verbindungen aufgestellt, bei dem sich der Sauerstoff zwischen eine „durch benachbarte Substituenten aktivierte CH-Bindung einschiebt“⁶⁶).

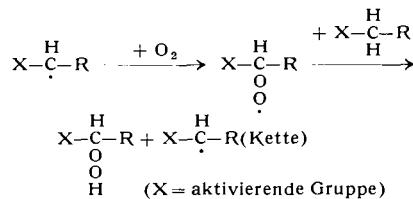
Danach bilden sich intermedial aus Alkoholen Oxyalkyl-

hydroperoxyde $\text{R}-\text{C}(\text{H})-\text{OOH}$, aus Äthern Hydroperoxyäther

$\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{H})-\text{OOH}$, aus Ketonen Keton- α -hydroperoxyde

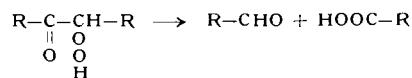
$\text{R}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{OOH}$, aus Aldehyden Persäuren und aus Kohlen-

wasserstoffen Alkylhydroperoxyde. Obwohl in der Zwischenzeit verschiedentlich gleich dimere Peroxyde und nicht Hydroperoxyde gefaßt wurden und zunächst ihre direkte Entstehung vermutet wurde, so zeigte sich später doch stets, daß immer zuerst ein Hydroperoxyd entsteht. Das gilt auch für einfach-ungesättigte Fettsäuren und mehrfach-ungesättigte bestimmter Konstitution, die sog. „Isolensäuren“, wo der Sauerstoff mit einer CH-Bindung neben der Doppelbindung reagiert. Eine Ausnahme bilden lediglich Diene. Diese als „Zwischenschieben des Sauerstoffs“ bezeichnete Reaktion wird seit 1942 nach einem Vorschlag von Farmer⁶⁷) als „ α -Methylen-Mechanismus“ bezeichnet, was bedeutet, daß eine durch irgendeine benachbarte Gruppe aktivierte Methylen-Gruppe in einer Radikalkettenreaktion O_2 addiert:



Autoxydation von Ketonen

Es entstehen also als erste Stufen der Autoxydation immer Hydroperoxyde⁶⁸), wenn sie auch bei den Alkoholen und den Ketonen nicht oft gefaßt werden konnten. Bei den Ketonen ist inzwischen durch viele Arbeiten nachgewiesen, daß der seinerzeit postulierte Verlauf der Autoxydation über α -Hydro-peroxyketone und die Spaltung dieser in Aldehyd und Säure⁶⁹) wirklich stattfindet⁷⁰).



⁶⁶) A. Rieche, diese Ztschr. 44, 896 [1931]; 49, 101 [1936]; 50, 520 [1937]; 51, 707 [1938]; Die Bedeutung der organ. Peroxyde für die chem. Wissenschaft u. Technik, Enke, Stuttgart 1936.

⁶⁷) E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 38, 340 [1942]; E. H. Farmer u. Mitarb., ebenda 38, 348 [1942]; W. Kern, diese Ztschr. 67, 573 [1955].

⁶⁸) Zusammenfassung siehe A. Rieche, Wiss. Ann. dtsch. Akad. Wiss. (Berlin) 2, 721 [1952].

⁶⁹) A. Rieche, diese Ztschr. 50, 520 [1937].

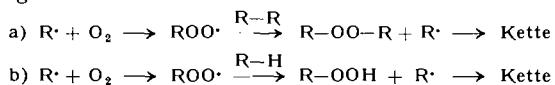
⁷⁰) A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1574; D. B. Sharp, L. W. Paason, S. E. Whitecomb u. A. D. Moorhead, J. Amer. chem. Soc. 73, 5600 [1951]; 74, 1802 [1952]; W. Pritzkow, Chem. Ber. 87, 1668 [1954]; 88, 572 [1955].

Die Reaktion ist wichtig für den Verlauf der Paraffin-Oxydation.

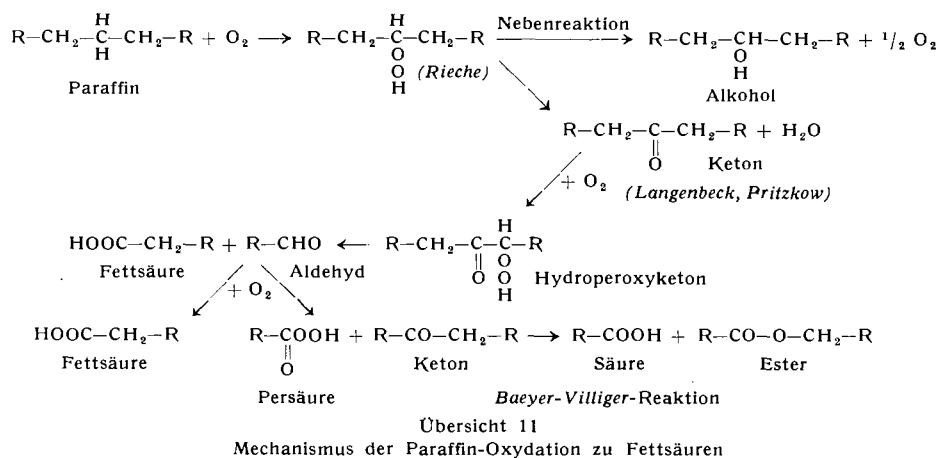
Paraffin-Oxydation

Auch bei der Oxydation von Paraffinen entstehen als erste Stufen Hydroperoxyde, wie von *Langenbeck* und *Pritzkow*⁷¹⁾ nachgewiesen wurde. Dabei greift der Sauerstoff rein statistisch an jedem beliebigen C-Atom an, ganz ähnlich wie bei der Chlorierung und Sulfochlorierung der Paraffin-Kette, wie *Asinger*⁷²⁾ zeigte.

Selbstverständlich verlaufen diese Reaktionen nach einem Kettenmechanismus, wie er für Autoxydationen von *Bodenstein*, *Haber* und *Willstätter*, *Bäckström* z. B. für die Aldehyd-Autoxydation aufgestellt wurde und der von *Ziegler* auch an Modellversuchen am Hexaphenyläthan bestätigt wurde:



Die Autoxydation von Paraffinen verläuft überraschend leicht schon bei 100 °C. Nach Versuchen von *Langenbeck* und *Pritzkow* ist der Verlauf wie folgt (siehe Übersicht 11):



Die Paraffin-Oxydation umschließt also folgende Phasen: Alkylhydroperoxyd-Bildung, Keton-Bildung, Hydroperoxyketon, Spaltung desselben in Fettsäure und Aldehyd. Nun mündet die Reaktion in die Aldehyd-Autoxydation. Dabei reagiert die intermediär gebildete Persäure mit Keton gemäß der *Baeyer-Villiger*-Reaktion zu Säure und Ester (Nebenreaktion).

Autoxydation der Aldehyde

Zwei wichtige technische Verfahren beruhen auf der Autoxydation der Aldehyde: Die Gewinnung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Durch Einleiten von Sauerstoff in Acetaldehyd unter Druck wird mit 0,1% Manganacetat als Katalysator direkt 97–98 proz. Essigsäure erhalten. Der Katalysator hat lediglich die Aufgabe, die gebildete Acetopersäure mit Acetaldehyd umzusetzen. Sie reichert sich sonst an, scheidet sich kristallin ab, und es kommt zur Explosion. Unter anderen Bedingungen und Kupfer- bzw. Cobaltacetat als Katalysator kann nach einem Verfahren der *Gesellschaft für Stickstoffdünger*, Knappeck, auch direkt Essigsäureanhydrid gewonnen werden⁷³⁾. Daß Acetopersäure als Zwischenprodukt auftritt, ist also

⁷¹⁾ W. *Langenbeck* u. W. *Pritzkow*, Chem. Techn. 2, 116 [1950]; 4, 391 [1952]; Fette u. Seifen einschl. Anstrichmittel 55, 435, 506 [1953]; W. *Pritzkow* u. K. A. *Müller*, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1955].

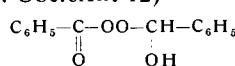
⁷²⁾ F. *Asinger*: Chemie u. Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

⁷³⁾ FP. 781326; Chem. Zbl. 1935, II, 2446.; Dr. A. *Wacker* A.G. (Erf. *Krug* u. *Sixt*), DRP. 730116, 1943.

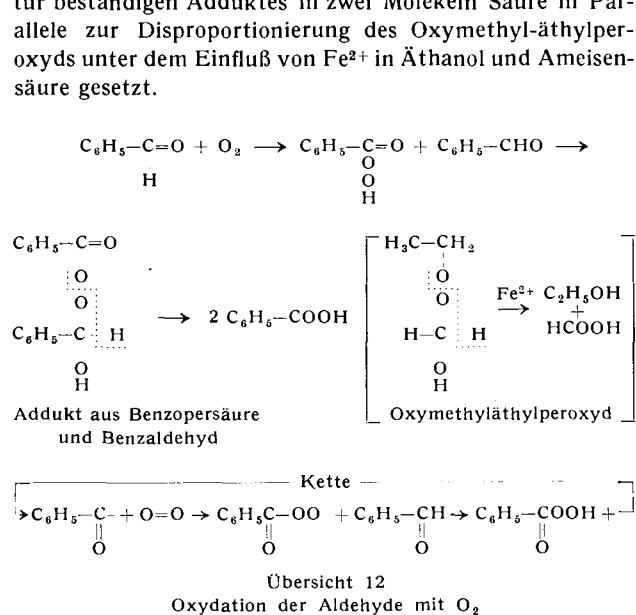
eindeutig bewiesen. Die Frage ist nur, ist Acetopersäure das erste und einzige Zwischenprodukt der Aldehyd-Oxydation und wie verläuft ihr Umsatz mit Acetaldehyd? Hierüber sind die Meinungen noch geteilt.

v. *Baeyer* und *Villiger*⁷⁴⁾ haben schon vor etwa 60 Jahren erkannt, daß die Autoxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure über Benzopersäure verläuft. Zahlreiche Untersuchungen über die Einwirkung von Persäuren auf Aldehyde sind in diesem Zusammenhang ausgeführt worden, z. B. von *D'Ans*, *H. Meerwein*, *H. Wieland*, *Briner*, *Kagan* und *Lubarsky*. Dabei wurde auch der wichtigen Rolle von Metall-Katalysatoren Rechnung getragen. *R. Kuhn* zeigte, daß sich völlig eisen-freier, gelöster Benzaldehyd an der Luft nicht oxydiert⁷⁵⁾.

Sehr eingehende vergleichende Untersuchungen von *G. Wittig* über die Autoxydation des Benzaldehyds einerseits und die Oxydation von Benzaldehyd mit Benzopersäure andererseits zeigten, daß der bei der Autoxydation nachzuweisende peroxydische Sauerstoff tatsächlich der Benzopersäure zuzuschreiben ist. Über diese gewöhnliche Benzopersäure hinweg verläuft also die Oxydation des Benzaldehyds. Dabei wird in einem Gleichgewicht das von den verschiedensten Autoren angenommene Addukt⁷⁶⁾ Oxybenzyl-benzoylperoxyd (Perester eines Aldehydhydrats) (vgl. Übersicht 12)



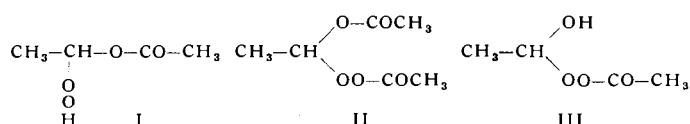
als Zwischenstufe auftreten. Solche Addukte von Persäuren und Aldehyden, die man in Toluol herstellen kann, sind bei sehr tiefer Temperatur beständig. Oberhalb 0 °C, oft schon bei tieferer Temperatur, zerfallen sie in zwei Molekülen Säure. *Rieche* hat die Umwandlung des bei tiefer Temperatur beständigen Adduktes in zwei Molekülen Säure in Parallel zur Disproportionierung des Oxymethyl-äthylperoxyds unter dem Einfluß von Fe^{2+} in Äthanol und Ameisensäure gesetzt.



⁷⁴⁾ A. v. *Baeyer* u. V. *Villiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1569 [1900]; W. P. *Jorissen* u. P. A. A. *van der Beck*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 245 [1926]; 47, 286 [1928].

⁷⁵⁾ R. *Kuhn* u. *Meyer*, Naturwissenschaften 16, 1028 [1928].
⁷⁶⁾ H. *Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2353 [1921]; M. J. *Kagan* u. G. D. *Lubarsky*, J. physik. Chem. 1935, 837 u. 847; Dr. A. *Wacker* A.G. (Erf. *Krug* u. *Sixt*), DRP. 730116, 1943; A. *Rieche*, diese Ztschr. 51, 707 [1938].

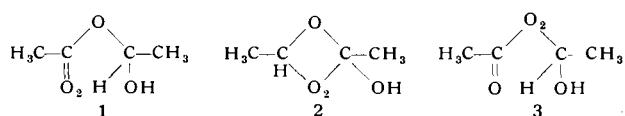
Es bleibt zu klären, wie die Benzopersäure entsteht. Hier haben umfangreiche Untersuchungen von *G. Wittig*⁷⁷⁾ wichtige Aufschlüsse gebracht. Das KettenSchema von *Haber* und *Willstätter*⁷⁸⁾, bei dem Hydroxyl-Radikale angenommen werden, läßt sich nach *Wittigs* Arbeiten vereinfachen (siehe Übersicht 12). Es treten demnach Benzoyl- und Benzoylperoxy-Radikale auf. Besonders wertvolle Aufschlüsse brachten die Untersuchungen *Wittigs* über die gekoppelte Oxydation der Aldehyde mit bestimmten Olefinen, die für sich weder mit O_2 noch mit Benzopersäure oxydiert werden, wohl aber mit Benzaldehyd + O_2 . Sie sind echte Inhibitoren. Diese schalten sich in die Kettenfolge ein und liefern ihrerseits radikalische Gebilde, die nun konkurrierend mit den übrigen die Geschwindigkeit der



Sauerstoff-Aufnahme bestimmen. Bei der Oxydation von Acetaldehyd haben *Bawn* und *Williamson*⁷⁹⁾ neben Peressigsäure noch eine zweite peroxydische Zwischenverbindung (I) beobachtet, die mit Essigsäure und Peressigsäure im Gleichgewicht stehen soll.

Dies wäre ein in der Oxy-Gruppe acyliertes Oxyäthyl-hydroperoxyd. Ein zweifach acyliertes II stellte *D'Ans*⁸⁰⁾ mit Keten her. Ein Versuch, das Addukt von Acetopersäure und Acetaldehyd in derselben Weise zu acylieren, mißlang, weshalb *D'Ans* Zweifel in die Formulierung als Oxyäthyl-acetylperoxyd (III) setzt.

Die Untersuchung von *D'Ans*, *Dossow* und *Mattner* brachte auch noch einen anderen wichtigen und überraschenden Beitrag für den Verlauf der Acetaldehyd-Oxydation. Es gelang die Isolierung eines Diacetaldehyd-peroxyds beim Behandeln von Acetaldehyd mit reinstem Sauerstoff, der keinerlei Spuren von Metall-Katalysatoren enthielt, so daß keine Zersetzung von Peroxyden eintreten konnten. Es ist möglich, daß *Lösch* die Verbindung bereits 1941 in Händen hatte. Dieses Diacetaldehyd-peroxyd zerfällt beim Schmelzpunkt in Acetaldehyd und Acetopersäure. Von den drei zur Diskussion gestellten Formeln hält *D'Ans* die erste für die wahrscheinlichere. Wir möchten glauben, daß auch die zweite sehr viel für sich hat, denn sie entspricht den Ozoniden. Sie ist auch ein Derivat der Perorthoessigsäure, und Persäureester von Orthocarbonsäuren sind recht beständig (s. u.).



Autoxydation von Äthern⁸¹⁾

Arbeiten über die Autoxydation von Äthern und Acetaten und Synthesen von Ätherperoxyden haben neuerdings *A. Rieche*, *E. Schmitz*, *M. Schulz* und *E. Beyer* unternommen. Die meisten Äther unterliegen der Autoxydation, besonders am Licht. Nicht immer können Peroxyde gefaßt werden. In vielen Fällen treten hochexplosive, gefähr-

⁷⁷⁾ *G. Wittig* u. *H. Kröhne*, Liebigs Ann. Chem. 529, 142 [1937]; *G. Wittig* u. *W. Lange*, ebenda 536, 266 [1938]; *G. Wittig* u. *K. Henkel*, ebenda 542, 130 [1939]; *G. Wittig* u. *G. Pieper*, ebenda 546, 142 [1941]; *G. Wittig*, ebenda 558, 201 [1947].

⁷⁸⁾ *F. Haber* u. *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931]; Naturwissenschaften 20, 948 [1932].

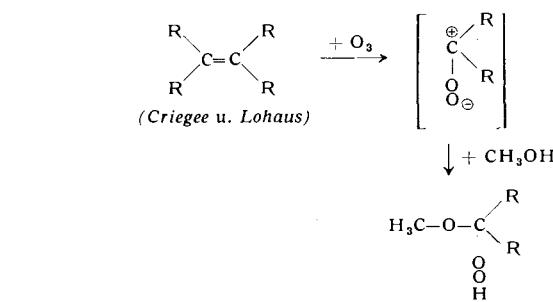
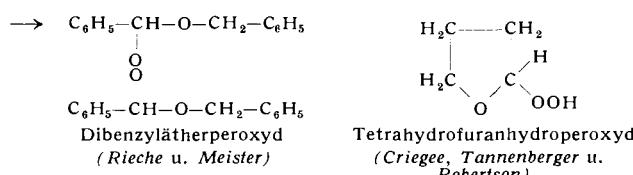
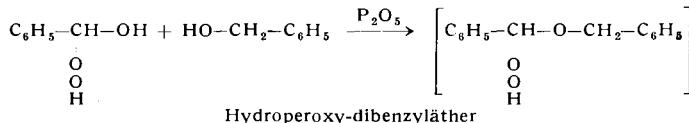
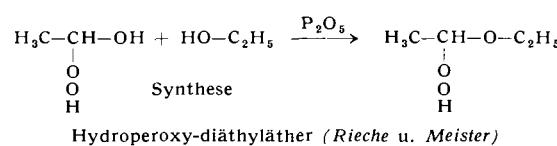
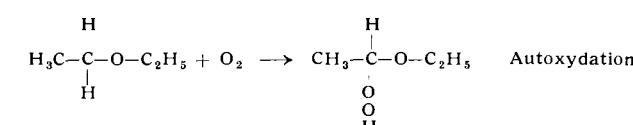
⁷⁹⁾ *C. E. H. Bawn* u. *J. B. Williamson*, Trans. Faraday Soc. 47, 721 [1951]; Chem. Zbl. 1953, 8555.

⁸⁰⁾ *J. D'Ans*, *K. Dossow* u. *J. Mattner*, diese Ztschr. 66, 633 [1954].

⁸¹⁾ Zusammenfassg. d. älteren Literatur: *A. Rieche*, diese Ztschr. 44, 896 [1931]; ferner *A. Rieche*: Die Bedeutung der organ. Peroxyde für die chem. Wissenschaft u. Technik, Enke, Stuttgart 1936, S. 22.

liche Peroxyde in Abdampfrückständen autoxydierten Äthers auf. Die Autoxydation wird durch Eisensalz-Spuren beschleunigt⁸²⁾. Auch organische Verunreinigungen, besonders Aldehyde, wirken oft beschleunigend.

Auch die Äther-Autoxydation verläuft, wie schon *Clover*⁸³⁾ vermutete, über Hydroperoxyde, die aber nur in wenigen Fällen gefaßt sind. Diese Hydroperoxyde der Äther sind aber, wie z. B. beim Diäthyläther und Tetrahydrofuran, nicht besonders explosiv. In den dagegen oft sehr explosiven Äther-Rückständen sind meist mehrfach molekulare oder polymere Umwandlungsprodukte dieser Hydroperoxyäther (Alkyliden-peroxyde). Auch beim Diäthyläther gelang es nicht, die Hydroperoxyd-Stufe zu fassen, jedoch konnten wir sie synthetisch gewinnen aus Oxyäthyl-hydroperoxyd und Äthanol⁸⁴⁾ (siehe Übersicht 13). Der Hydroperoxy-diäthyläther kann durch Erwärmen in das erwähnte sehr explosive polymere Äthyliden-peroxyd (das „Ätherperoxyd“) übergeführt werden⁸⁵⁾.



Beim Versuch, das Autoxydationsprodukt des Dibenzyläthers, den Hydroperoxy-dibenzyläther, synthetisch zu gewinnen, wurde eine später noch in anderen Fällen beobachtete Tendenz zur Dimerisierung bemerkt. Es wurde Dibenzyläther-peroxyd erhalten⁸⁴⁾. An sonstigen Ätherperoxyden ist nur noch das Tetrahydrofuran-hydroperoxyd von *Criegee* und *Tannenberger*⁸⁶⁾ bekannt und die Hydro-

⁸²⁾ *Neu*, diese Ztschr. 45, 519 [1932]; Auf Inaktivierung v. Metallsalzspuren ist wohl auch d. gute stabilisierende Wirkg. v. *N.N.-Diäthyl-dithiocarbaminsäuren* Salzen zurückzuführen. *E. Mallinckrodt* u. *Mitarb.*, Chem. Engng. News 33, 3194 [1955].

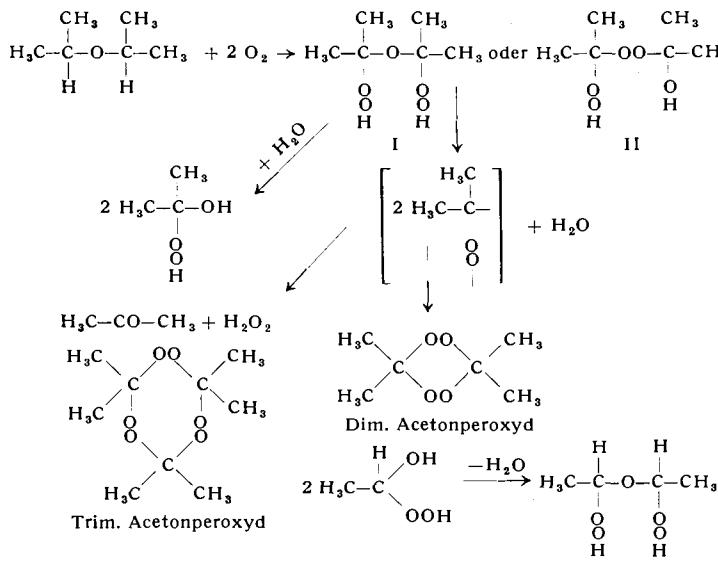
⁸³⁾ *A. M. Clover*, J. Amer. chem. Soc. 44, 1107 [1922]; 46, 419 [1924].

⁸⁴⁾ *A. Rieche*, diese Ztschr. 49, 101 [1936].

⁸⁵⁾ *A. Rieche* u. *R. Meister*, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2335 [1931].

⁸⁶⁾ *R. Tannenberger*, Dissert., Karlsruhe 1946; *A. Robertson*, Nature [London] 162, 153 [1948]; *H. Rein* u. *R. Criegee*, diese Ztschr. 62, 120 [1950]; *I. J. Schwarz* u. *H. Stübchen*, ebenda 68, 182 [1956].

peroxyäther, die nach *Criegee* und *Lohaus*⁸⁷⁾ bei der Ozon-Spaltung von Tetraalkyl-äthylenen in Methanol entstehen. Man kann Hydroperoxyäther und Ätherperoxyde auch durch Anlagerung von H_2O_2 und Alkylhydroperoxyden an α,β -ungesättigte Äther in Gegenwart von Säuren gewinnen. Der von *A. Rieche* aus Oxyäthyl-hydroperoxyd durch Verätherung mit Äthanol erhaltene α -Hydroperoxy-diäthyläther wurde von *Milas* auch aus Äthylvinyläther erhalten⁸⁸⁾. Aus Dihydropyran wurde 2-Hydroperoxy-tetrahydropyran gewonnen. Dihydropyran wurde von *Rigaudy* mit tert.-Butyl-hydroperoxyd umgesetzt⁸⁹⁾. Die Autoxydation des Diisopropyläthers wurde mit *K. Koch* untersucht und die beiden Acetonperoxyde als Autoxydationsprodukte gefunden⁹⁰⁾ (Übersicht 14).



Übersicht 14 (Rieche u. Koch)

Synthese von Bis-hydroperoxy-diäthyläther (Rieche u. Meister)

Es deutet beim Diisopropyläther alles darauf hin, daß zwei Sauerstoff-Moleküle mit einer Äther-Moleköl reagieren und zwei Peroxyd-Gruppen in einem der ersten Oxydationsprodukte vorhanden sind. Analog zu Peroxyden des Cyclohexanons wäre nach *Criegee* die Formel II für das Diperoxyd wahrscheinlicher. Der Bis-hydroperoxy-diisopropyläther kann unter Wasserabspaltung in peroxydische Bruchstücke zerfallen, die dem Zwitterion der Ozon-Spaltung ähneln und dimeres oder trimeres Acetonperoxyd liefern. Mit Wasser geht es über das unbeständige Oxyisopropylhydroperoxyd in Aceton und H_2O_2 über. Daß solche Di-hydroperoxyäther existieren, konnte *A. Rieche* aber schon früher nachweisen (Übersicht 1). Aus zwei Molekülen Oxyäthyl-hydroperoxyd konnte durch Verätherung mittels Phosphorpenoxyd der Bis-hydroperoxydiäthyläther erhalten werden. Es interessierten vor allem drei Fragen:

1. Wann ist eine CH-Bindung neben einer Äther-Gruppe oxydierbar und wie hängt dies von der Konstitution ab?

2. Lassen sich bei der Autoxydation von Äthern die Hydroperoxyde isolieren, auch in Fällen, wo schließlich Dimere erhalten werden, und wie ist der Verlauf der Dimersierung?

3. Welche Konfigurationen liefern beständige Hydroperoxyde?

⁸⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

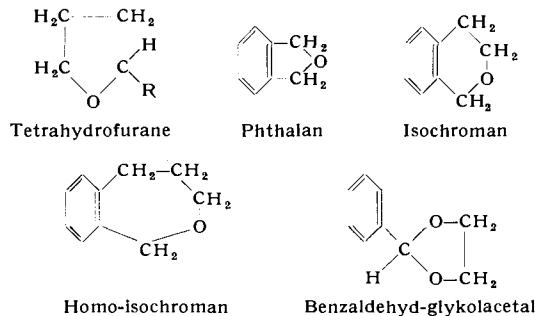
⁸⁸⁾ N. A. Milas, R. L. Peeler u. O. L. Mageli, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

⁸⁹⁾ J. Rigaudy u. G. Jzoret, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].

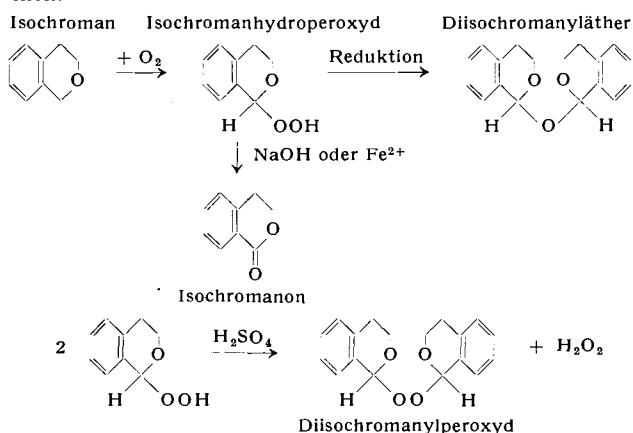
⁹⁰⁾ A. Rieche u. K. Koch, Ber. dtsc. chem. Ges. 75, 1016 [1942].

Hydroperoxyde und Peroxyde cyclischer Äther⁹¹⁾

Die Beständigkeit des Tetrahydrofuran-hydroperoxyds gab einen Hinweis: Ätherperoxyde sind peroxydische Halbacetale. Man weiß aus Untersuchungen von *B. Helferich*⁹²⁾, daß Halbacetale in 5- und 6-Ringen besonders beständig sind. Es wurden geeignete Modelle gesucht, die eine besonders angreifbare CH-Bindung haben und bei denen die Äther-Gruppe in einem Ring steht. Die Auflockerung einer CH-Bindung durch einen benachbarten Phenyl-Rest ist bekannt. Eine durch einen Phenyl-Rest und eine Äther-Gruppe flankierte CH_2 -Gruppe müßte daher besonders leicht mit Sauerstoff reagieren. Das ist, wie die folgenden Versuche zeigen, auch der Fall, doch gab es auch einige unerwartete Ausnahmen. Die folgenden Ringsysteme wurden auf Autoxydationsfähigkeit untersucht: substituierte Tetrahydrofurane, Phthalane, Isochromane, Homoisochroman, Benzaldehyd-glykolacetal.



Die chemische Bearbeitung des noch wenig untersuchten Isochroman-Ringsystems durch *E. Schmitz* brachte eine Fülle überraschender Reaktionen, neuartiger Umlagerungen und Kondensationen⁹³⁾. Jedoch soll hier nur die Rede von den Peroxyden des Isochromans sein. Daß Isochroman — es ist aus Phenyläthylalkohol, Formaldehyd und Salzsäure leicht zugänglich — autoxydabel ist, wurde zuerst 1951 von *Siegel* und *Coburn* beobachtet⁹⁴⁾. Das kristallisierte Peroxyd wurde, ohne Beweise, als dimer angenommen.



Wir fanden, daß man aus nicht zu altem, oxydiertem Isochroman mit gesättigter Kalilauge ein kristallines Kaliumsalz des Hydroperoxyds extrahieren kann⁹⁵⁾. Es ist nur wenige Minuten beständig und bildet Isochromanon.

⁹¹⁾ Auch Furan u. viele Furan-Derivate geben leicht Peroxyde. Sie wurden vor allem v. *G. O. Schenck* untersucht. Übersicht: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 855 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 584, 156 [1953].

⁹²⁾ B. Helferich, Ber. dtsc. chem. Ges. 52, 1123 [1919]; B. Helferich u. W. Schäfer, ebenda 57, 1911 [1924]; B. Helferich u. Th. Malakomos, ebenda 55, 702 [1922].

⁹³⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1254 [1956]; E. Schmitz u. A. Rieche, ebenda 89, 2807 [1956]; A. Rieche u. E. Schmitz, ebenda 90, 531 [1957].

⁹⁴⁾ S. Siegel u. S. Coburn, J. Amer. chem. Soc. 73, 5494 [1951].

⁹⁵⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].

Durch einige Kunstgriffe gelang schließlich doch die Isolierung des freien Isochroman-hydroperoxyds in guter Ausbeute. Beim Ansäubern geht es unter Abspaltung von H_2O_2 in Diisochromanyl-peroxyd über. Bei der Reduktion wird über Isochromanol Di-isochromanyläther erhalten. Man sieht hier also die Tendenz zur Dimerisierung beim Hydroperoxyd und beim Hydroxyd. Isochromanyläther und Diisochromanylperoxyd sind übrigens sehr ähnlich. Sie haben fast denselben Schmelzpunkt. Die Dimerisierung verläuft bei den Isochroman- und Phthalanperoxyden über Ionen, im Gegensatz zu den von W. Treibs und G. Pellmann⁹⁶ untersuchten Fällen der Dimerisierung mit Cobalt(II)-salzen, die einem Radikalmechanismus folgen.

Papierchromatographie von Peroxyden

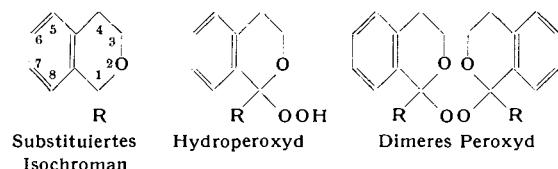
Bei Autoxydationsprozessen treten oft Gemische von Peroxyden auf. Als solche kommen in erster Linie H_2O_2 , Hydroperoxyde und Peroxyde in Frage. In vielen Fällen versagt die Trennung, die auf der verschiedenen Löslichkeit und auf der unterschiedlichen Basizität der Peroxyde beruht. Die Säulenchromatographie der Peroxyde wurde von W. Eggersglüß⁹⁷ entwickelt. Sie erfordert jedoch einen größeren apparativen Aufwand und nicht unbedeutliche Substanzmengen. Diese Gründe ließen es notwendig erscheinen, ein papierchromatographisches Verfahren zur Trennung von Peroxyden auszuarbeiten^{97a}.

Im p-Amino-dimethylanilin wurde ein geeignetes Sprühreagens zum Erkennen der Peroxyde gefunden. Die Substanz reagiert sowohl mit H_2O_2 , Hydroperoxyden und Peroxyden unter Bildung von farbigen Substanzen.

Mit Hilfe der „inversed phase“-Chromatographie bei Verwendung von acetyliertem Schleicher-Schüll-Papier 2043b und der aufsteigenden Methode im Lösungsmittelgemisch Essigester/Dioxan/Wasser gelang sowohl die papierchromatographische Trennung der Hydroperoxyde als auch Peroxyde untereinander.

Peroxyde der Isochroman-Reihe und Phthalane durch Autoxydation

Die Übersicht 15 zeigt die bisher isolierten Peroxyde der Isochroman-Reihe mit Substituenten in 1-Stellung sowie die Ausbeuten an Hydroperoxyd und dimerem Peroxyd.



R=	Ausbeute in %	Ausbeute in %
a) H	51	42
b) CH_3	37	55
c) C_2H_5	*	39
d) $i-C_3H_7$	41	***
e) Cyclohexyl	*	14
f) CH_2Br	*	41
g) $C_6H_5CH_2$	2	***
h) C_6H_5	**	
i) 5,6-Benzo-isochroman (R=H)	*	48

*) Isolierung wurde nicht versucht

) Keine Autoxydation *) Keine Dimerisierung

Übersicht 15

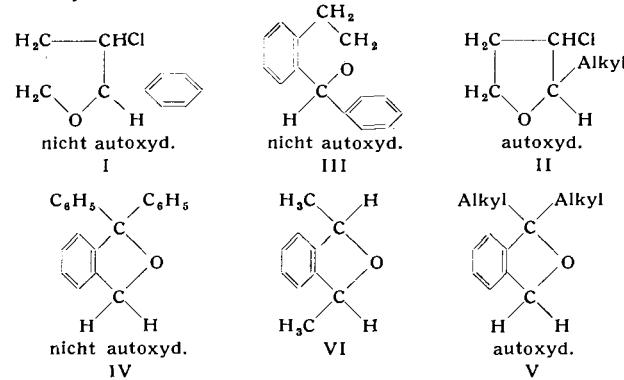
1-Substituierte Isochromane und die entstehenden Hydroperoxyde und dimeren Peroxyde

⁹⁶) Ebenda 87, 1201 [1954].

⁹⁷) W. Eggersglüß: Organische Peroxyde. Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, Nr. 61.

^{97a}) A. Rieche u. M. Schulz, unveröffentl.

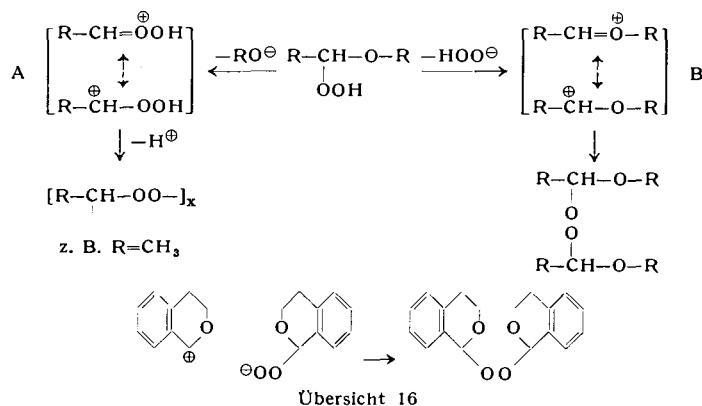
Auffällig war, daß die 1-Phenyl-Verbindung (III), von der man eine besonders leichte Autoxydation hätte erwarten sollen, keinen Sauerstoff aufnahm. Die Isopropyl-Verbindung und Benzyl-Verbindung liefern kein dimeres Peroxyd. Es wurden daraufhin die Verbindungen I bis VI hergestellt und ihre Autoxydation untersucht^{97a}). Der Grundkörper Phthalan liefert ein Hydroperoxyd und ein dimeres Peroxyd.



Hier fällt auf, daß 2-Phenyl-tetrahydrofuran (I) (allerdings noch mit Cl in 3-Stellung) und auch das asymmetrische Diphenyl-phthalan (IV) im Gegensatz zu den entsprechenden Alkyl-Verbindungen (II und V) nicht oder sehr schwer autoxydabel sind. Das symmetrische Dimethylphthalan (VI) liefert ein Hydroperoxyd, desgleichen Monomethyl- und Monophenylphthalan.

Das Homoiochroman, das also statt einem 6- einen 7-Ring hat, ist, wie H. Groß fand⁹⁸), wenig autoxydabel; das Hydroperoxyd hat keine Tendenz zur Bildung eines dimeren Peroxyds unter H_2O_2 -Abspaltung.

Die leichte Autoxydationsfähigkeit und die Dimerisierung unter H_2O_2 -Abspaltung ist also an 5- und 6-Ringäther gebunden. In jedem Falle tritt erst die Bildung eines Hydroperoxyds ein, aber je nach Konstitution besteht verschiedene Tendenz zur Dimerisierung. Die Dimerisierung geschieht immer durch H_2O_2 -Abspaltung. Die 5-Ringe (Phthalane) verhalten sich hier wie die 6-Ringe (Isochromane). Das Material ist noch nicht vollständig genug, um über Gesetzmäßigkeiten etwas auszusagen.



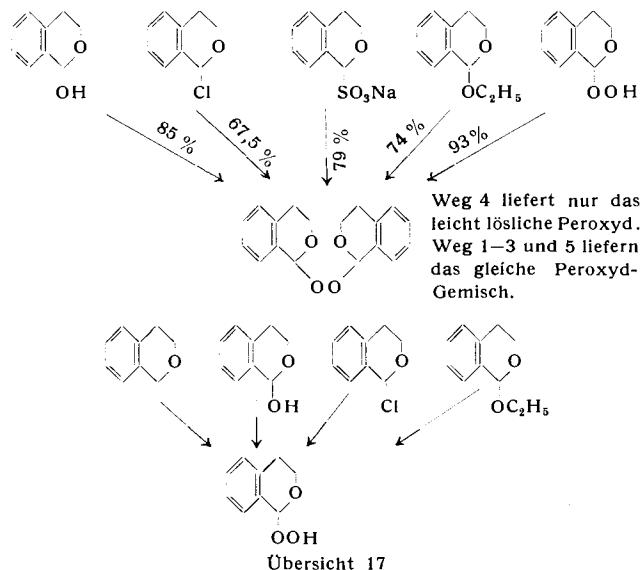
Die Übersicht 16 erklärt die Umwandlungen der Ätherhydroperoxyde, vor allem warum die einen dimere Ätherperoxyde (z. B. Isochromane und Phthalane) und die anderen (z. B. Diäthyläther, Diisopropyläther) Alkyldienperoxyde geben. Sie erklären sich aus ihrem unsymmetrischen Bau und der Möglichkeit zur Ionisierung in zweierlei Richtungen. Die Hydroperoxyde haben deutlich sauren Charakter. Sie können durch Abspaltung von RO^- und von HOO^- in zwei verschiedene Kationen A und B übergehen.

⁹⁸) H. Groß, Dissert., Jena 1957.

Diese sind durch Mesomerie stabilisiert. A dimerisiert, trimersiert oder polymerisiert sich unter Abstoßung eines Protons zum Alkyliden-peroxyd, wenn R = Alkyl ist oder wenn zwei Alkyle am Äther-Kohlenstoffatom stehen. Bei den Hydroperoxyden cyclischer Äther wäre eine Reaktion über ein Kation A nur unter Ringöffnung möglich. Wegen der besonderen Stabilität des 5- und 6-Ringes ist die Abspaltung von HOO^- bevorzugt. Das Isochromanyl-Kation reagiert dann mit einer zweiten Molekel Hydroperoxyd zum dimeren Peroxyd.

Synthese von Isochroman-hydroperoxyden und Diisochromanyl-peroxyden. Neue Wege zu Ätherperoxyden⁹⁹⁾

Die Übersicht 17 zeigt unsere Wege zur Darstellung von Isochroman-peroxyden und Isochroman-hydroperoxyden. Hierbei ergaben sich einige neue synthetische Möglichkeiten für die Herstellung von Peroxyden. Die Umsetzung von



Synthese von Isochromanyl(1)-hydroperoxyd und der beiden Diisochromanyl(1)-peroxyde

Halogen-Verbindungen mit H_2O_2 war früher auf Säurechloride und Verbindungen des Triphenylchlor-methans beschränkt. Die Aufmerksamkeit sei auf die Umsetzung der Äthoxy-Gruppe gelenkt. Auffällig ist der Umsatz der OH-Gruppe mit H_2O_2 , die sogar in wäßrigem Milieu möglich ist und der Austausch einer Sulfo-Gruppe. Ganz ähnlich verläuft auch die Umsetzung der 1-substituierten Isochromane mit Alkyl-hydroperoxyden zu unsymmetrischen Isochromanyl-alkylperoxyden¹⁰⁰⁾.

Diastereomere Peroxyde

Bei diesen Synthesen fiel auf, daß man z. B. beim Cumol-hydroperoxyd sofort reine kristalline Peroxyde erhält; andere Verbindungen aber, z. B. Tetralin-hydroperoxyd, schwer einheitlich zu erhalten sind. Sie konnten schließlich nach vieler Mühe in zwei Peroxyde mit gleicher Summenformel aber verschiedenen physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Kristallform und Größe der Elementarzelle getrennt werden. Dies gelang auch beim Diisochromanyl-peroxyd. Die beiden Peroxyde haben zwei asymmetrische C-Atome. Es müssen also zwei diastereomere Formen existieren. Eines der Peroxyde müßte die Meso-Form darstellen, das andere das Racemat, eine sichere Zuordnung ist noch nicht möglich.

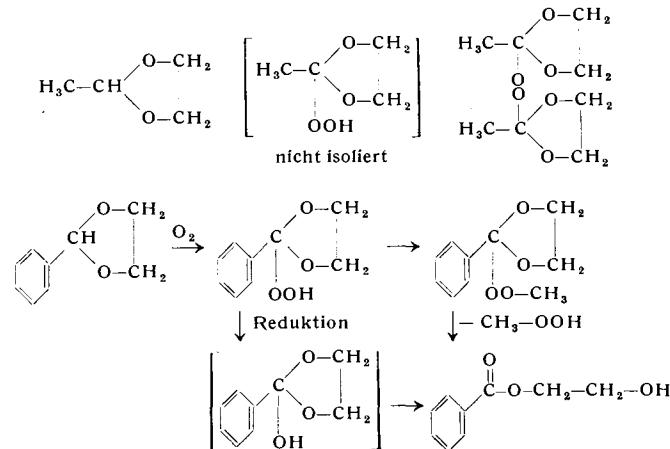
⁹⁹⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1094 [1957].

¹⁰⁰⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, ebenda 90, 1225 [1957].

Autoxydation cyclischer Acetale, Peroxy-orthoester

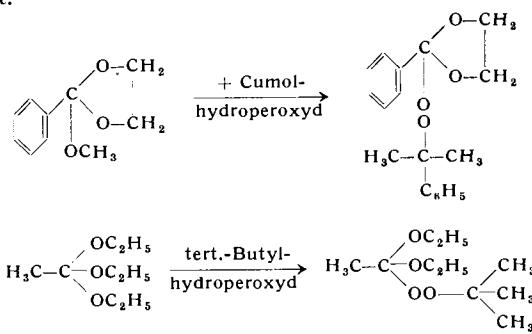
Wenn man Äthoxy-isochroman, ein Acetal, mit einem Alkylhydroperoxyd behandelt, so tritt Umacetalisierung ein. Das Gleichgewicht ist stets zum peroxydischen Acetal hin verschoben. Peroxydische Halbacetale (Oxy-dialkyl-peroxyde) sind beständiger als gewöhnliche Halbacetale von Alkoholen.

Den Acetalen stehen die Orthoester nahe. Wir kamen zu ihrer Untersuchung auf dem Umweg über die Autoxydation cyclischer Acetale, über die noch sehr wenig bekannt ist. Bisher war nur in einem Falle ein Autoxydationsprodukt eines Acetals gefaßt, und zwar von Criegee und Lederer beim Acetaldehyd-glykolacetal¹⁰¹⁾. Das einfachste cyclische Acetal, das Glykolformal, wäre ein ausgezeichnetes, praktisch verwendetes Lösungsmittel geworden. Es ist aber zu autoxydabel. Schließlich spielen Polyacetale auch in der Lacktechnik eine Rolle. Sie nehmen ebenfalls Sauerstoff auf, vermutlich unter Hydroperoxyd-Bildung, und mit trocknenden Ölen kombiniert beschleunigen sie die Filmbildung. Aussichtsreich schienen die Acetale von Benzaldehyden mit mehrwertigen Alkoholen, besonders das Benzaldehydglykolacetal zu sein.



Nach langem Bemühen gelang es, das Hydroperoxyd mit Alkali zu extrahieren und rein darzustellen. Es ist ein neuer Verbindungstyp, nämlich ein Hydroperoxy-orthoester. Die Hydrolyse-Empfindlichkeit der Orthoester ist im alkalischen Medium geringer als im neutralen oder sauren. Deshalb war die Extraktion des Hydroperoxyds mit Alkali möglich. Das Peroxyd des Benzaldehyd-glykolacetals geht leicht in den Benzoesäure-glykolester über. Die Hydroperoxyd-Gruppe ließ sich mit Dimethylsulfat alkylieren. Hier ist die neue Gruppierung eines Perorthoesters entstanden.

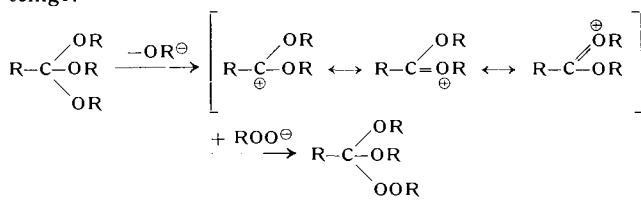
Wir versuchten in Orthoestern den Austausch einer Äthoxy-Gruppe durch eine Peroxyalkyl-Gruppe in Gegenwart kleiner Mengen Säure. Die Umsetzung verläuft recht glatt.



¹⁰¹⁾ M. Lederer, Diplomarbeit, Karlsruhe 1950.

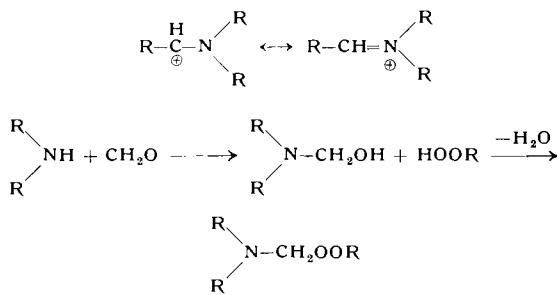
Der gemischte Orthoester der Benzoësäure mit Glykol und Methanol bildet mit Cumol-hydroperoxyd den entsprechenden Perester. Orthoëssigäure-triäthylester liefert mit Butyl-hydroperoxyd 80% der Theorie des destillierbaren Orthoesters. Wie bei Umesterungen ist also auch bei diesen Umesterungen das Gleichgewicht weitgehend zugunsten des Peroxyds verschoben; denn die hohen Ausbeuten werden erreicht, ohne daß der Alkohol entfernt wird. Ebenso reagiert Orthoameisensäureester. Es ist bemerkenswert, daß diese Orthoester als Persäure-Derivate vollkommen harmlos sind. Sie zersetzen sich erst bei 100 °C und sind nicht stoßempfindlich. Eine neue und überraschende Reaktion ergab sich beim Umsatz von Orthobenzoësäure-glykol-methylester mit 100proz. Wasserstoffperoxyd. Die Methoxy-Gruppe wurde gegen die Hydroperoxyd-Gruppe ausgetauscht.

So wurde der Hydroperoxy-benzoësäure-glykolester, der durch Autoxydation entsteht, auch synthetisch gewonnen¹⁰²⁾. Der Austausch einer Alkoxy-Gruppe durch eine Alkylperoxy-Gruppe in Orthoestern ist eine Ionen-Reaktion, die über Carbenium-Kationen verläuft. Für ein Kation, das aus einem Orthoester durch Alkoxy-Abspaltung hervorgeht, sind drei Grenzformen an der Mesomerie beteiligt:



Stickstoff-haltige Peroxyde, α -Amino-peroxyde

Ein Carbenium-Kation ist bekanntlich dann besonders mesomeriestabilisiert, wenn es einem Aminostickstoff benachbart ist, wie aus zahlreichen Untersuchungen über die *Mannich*-Reaktion hervorgeht. Demnach müßten Amin-Derivate mit einer austauschbaren Gruppe am benachbarten Kohlenstoff-Atom mit Hydroperoxyden ohne weiteres reagieren. Tatsächlich konnten wir aus sek. Aminen, Formaldehyd und einem Alkylhydroperoxyd unter Wasserabspaltung α -Aminoperoxyde erhalten¹⁰²⁾. Es liegt völlige Analogie mit der *Mannich*-Reaktion vor. Die erhaltenen

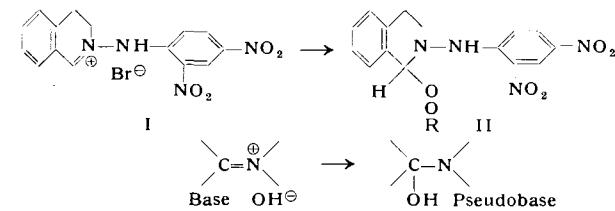


Peroxyde aus Dimethylamin oder Piperidin, Formaldehyd und tert.-Butyl- oder Cumol-hydroperoxyd im wäßrigen Medium sind destillierbare Flüssigkeiten, die sich einige Tage unzersetzt halten. Sie sind Basen und bilden daher mit Säuren Salze. Es ist möglich, daß diese stickstoff-haltigen Peroxyde für gewisse Spezialfälle der Polymerisation als Katalysatoren deshalb eine Bedeutung haben können, da beim Zerfall unter Bildung von C-Radikalen auch reaktionsfähige, stickstoff-haltige Reste entstehen können. Sie könnten für den Kettenabbruch ähnlich wie die als Regler zugesetzten Amine Bedeutung haben. In diesem Zu-

¹⁰²⁾ A. Rieche, E. Schmitz u. E. Beyer, unveröffentl.

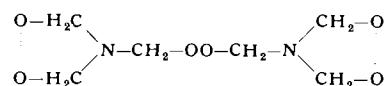
sammenhang wären Peroxyde bifunktioneller Amine und Perorthoester von Dicarbonsäuren besonders interessant.

Zu diesen Ergebnissen gelangten wir allerdings erst auf einem Umweg¹⁰³⁾. Bei den Untersuchungen über die Isochromane erhielten wir ein Dihydroisochinolin-Derivat (I)¹⁰³⁾. Trägt man dies in die alkoholische Lösung eines Alkylhydroperoxyds ein, dem etwas Pyridin zugesetzt wurde, so fällt sehr rasch ein orangefarbenes Peroxyd (II) aus. Es leitet sich von der Pseudoform der Base ab.

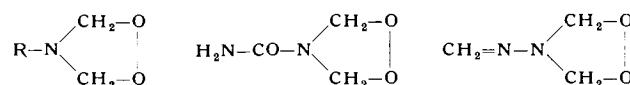


Danach war zu erwarten, daß Pseudobasen allgemein in der Lage sind, mit H_2O_2 und Hydroperoxyden zu reagieren. Die bisherigen Versuche bestätigten diese Vermutung¹⁰⁴⁾.

Die Reaktion erinnert auch an die Bildung des ersten stickstoff-haltigen Peroxyds aus Formaldehyd, Ammoniumsulfat und H_2O_2 von v. *Baeyer* und *Villiger*¹⁰⁵⁾, das C. v. *Girsewold* aus Hexamethylen-tetramin und H_2O_2 erhielt¹⁰⁶⁾ und dem er später folgende Formel zuerteilt¹⁰⁷⁾:

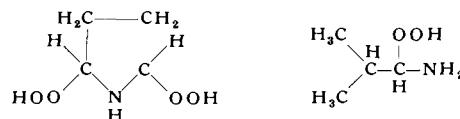


Man kann es auch aus Di-oxymethylperoxyd und Ammoniak darstellen. Die Verbindung ist beständig, aber hochbrisant und erinnert damit an das Tetraoxymethylene-diperoxyd. Aus Äthylamin, Harnstoff und Hydrazin wurden von C. v. *Girsewold* mit H_2O_2 und Formaldehyd oder Dioxymethyl-peroxyd ähnlich gebaute α -Amino-peroxyde erhalten, die wie folgt formuliert werden¹⁰⁷⁾:



Die Schwerlöslichkeit der letzteren deutet aber auf ein höheres Molekulargewicht¹⁰⁸⁾. Daß die obige Formel des Hydrazinperoxyds nicht richtig ist, wurde bereits von E. Schmitz bewiesen.

α -Aminoperoxyde erhielten H. Fischer und W. Metzger¹⁰⁹⁾ aus trisubstituierten Pyrrolen. Sie sind Stickstoff-Analoga der Furan-peroxyde. Kürzlich berichtete G. O. Schenck¹¹⁰⁾ über Amin-hydroperoxyd-Synthesen. Er klärte die von H. Gaffron¹¹¹⁾ entdeckten „Aminperoxyde“ auf und fand, daß die durch photosensibilisierte Autoxydation erhaltenen Hydroperoxyde Analoga der Ätherperoxyde sind, z. B.:



Hieraus können sich präparativ und biologisch bedeutsame oxydative Umwandlungen von Aminen ergeben.

¹⁰³⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, noch unveröffentl.

¹⁰⁴⁾ A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, unveröffentl.

¹⁰⁵⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2485 [1900].

¹⁰⁶⁾ C. v. Girsewold, ebenda 45, 2571 [1912].

¹⁰⁷⁾ C. v. Girsewold u. H. Siegens, ebenda 54, 492 [1921].

¹⁰⁸⁾ Wir sind mit einer Überprüfung der Reihe dieser stickstoff-haltigen Peroxyde beschäftigt.

¹⁰⁹⁾ H. Fischer u. W. Metzger, Liebigs Ann. Chem. 527, 1 [1937].

¹¹⁰⁾ G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957].

¹¹¹⁾ H. Gaffron, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2229 [1927].

Jedes Forschungsgebiet erlebt seine Blütezeit und verliert dann an Interesse. Man muß feststellen, daß die Zeit des Absterbens für das Peroxyd-Gebiet auch nach nunmehr 30-jähriger intensiver Forschung in der ganzen Welt noch lange nicht gekommen ist. Im Gegenteil, es werden immer noch neue und vielfach überraschende Reaktionen, besonders aber in letzter Zeit auch technische Prozesse gefunden,

bei denen Peroxyde als Aktivatoren oder als Zwischenglieder und neuerdings auch als synthetische Hilfsmittel eine Rolle spielen. Es wird einmal die Zeit kommen, da auch ihre Bedeutung für zwei der wichtigsten biologischen Reaktionen, die Photosynthese der grünen Pflanzen und die biologischen Oxydationsvorgänge, klarer erkennbar wird als heute.

Eingegangen am 18. November 1957 [A 849]

Analytisch-technische Untersuchungen

Quantitative Bestimmung organischer Perverbindungen in Gemischen

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dr. E. JÜRGENS¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Mit Hilfe von Diphenylsulfid und Triäthylarsin in Verbindung mit Jodometrie und Acidimetrie lassen sich Dialkylperoxyde, Alkylhydroperoxyde, Persäuren und Diacylperoxyde im Gemisch quantitativ bestimmen.

In den letzten 20 Jahren hat sich die Chemie der organischen Perverbindungen besonders lebhaft entfaltet. Ein eindrucksvolles Bild dieser Entwicklung vermittelt die Monographie von A. V. Tobolsky und R. B. Mesrobian: „Organic Peroxydes“²⁾. In diesem Buch sind die analytischen Methoden auf knapp fünf Seiten untergebracht. Die wenigen dort angegebenen Methoden gestatten keine differenzierte Bestimmung einzelner Peroxyd-Typen nebeneinander. Dieser Forderung genügt auch die Methylenblau-Methode von K. Ueberreiter und G. Sorge³⁾ nicht, welche den Vorzug einer großen Empfindlichkeit hat. Diese Lücke soll durch die vorliegende Untersuchung geschlossen werden.

Die bisherigen Nachweis- und Bestimmungsmethoden

Die Oxydation von Jod-Ionen zu elementarem Jod verläuft in Abhängigkeit vom Peroxyd-Typ und der Struktur des Peroxyds mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit^{4, 5, 6)}. Eine selektive jodometrische Bestimmung verschiedener Peroxyd-Typen nebeneinander ist daher nicht möglich. Auch ihre Unterscheidung und getrennte Bestimmung mit Titansulfat in schwefelsaurer Lösung⁷⁾ bzw. mit Eisenpentacarbonyl in Petroläther⁸⁾ ist wegen man gelnder Spezifität unmöglich. Das Gleiche gilt für die Reaktion mit Phenolphthalin⁹⁾ bzw. mit Bleitetraacetat¹⁰⁾. Inwieweit IR-Spektren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden können, muß abgewartet werden¹¹⁾. Zur Methylenblau-Methode von K. Ueberreiter und G. Sorge vgl.³⁾.

Hydroperoxyde, Persäuren und Diacylperoxyde lassen sich nach R. Criegee und Mitarbeitern⁶⁾ in einer Eisessig-KJ-Lösung unter CO_2 bei Zimmertemperatur quantitativ

bestimmen. Dialkylperoxyde reagieren unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. V. E. Vaughan und Mitarbeiter¹²⁾ empfehlen daher die Umsetzung mit 56% Jodwasserstoffsäure bei 60 °C. Wir haben gefunden, daß die von uns untersuchten Dialkylperoxyde in Eisessig, der auf 30 cm³ 1 cm³ gesättigte Kaliumjodid-Lösung und 5 cm³ konz. Salzsäure enthält, nach Kochen unter Rückfluß (30–40 min) und Schutzgas quantitativ Jod frei machen.

Ist neben den üblichen Peroxyden auch Wasserstoffperoxyd vorhanden, so kann dieses zunächst mit Cer(IV)-sulfat titriert werden. Hierauf folgt die jodometrische Bestimmung der übrigen Perverbindungen. Da aber bestimmte Olefine die jodometrische Titration stören können, hat S. Siggi¹³⁾ z. B. Dibenzoylperoxyd mit Arsentrioxid bestimmt.

Grundlagen des neuen Bestimmungsverfahrens

Schon früher haben wir gefunden, daß mit Hilfe geeigneter Thioäther Persäuren neben Diacylperoxyden quantitativ bestimmt werden können^{14, 15, 16)}. Im Gegensatz zu Thioäthern vom Typ des Thioanisols, das mit Diacylperoxyden unter Substitution in der Seitenkette¹⁷⁾ und unter Sulfoxid-Bildung reagiert, setzen sich p-Nitro-thioanisol und Diphenylsulfid nur noch sehr langsam mit Diacylperoxyden und Alkylhydroperoxyden (z. B. Tetralinhydroperoxyd und tert. Butylhydroperoxyd) aber rasch mit Persäuren um. Eine Ausnahme macht lediglich das sehr reaktionsfähige, cyclische Phthaloylperoxyd¹⁸⁾, das zum Anhydrid desoxydiert wird. Dialkylperoxyde verhalten sich gegen die genannten Thioäther völlig indifferent. Auch tert. Phosphine reagieren spezifisch mit Perverbindungen und können z. B. zur Unterscheidung von Alkylhydroperoxyden, Dialkylperoxyden und Diacylperoxyden herangezogen werden¹⁹⁾.

Da aber tert. Phosphine und Diacylperoxyde in Gegenwart von Alkoholen nicht nur Säureanhydride¹⁶⁾, sondern auch Ester¹⁶⁾ liefern können, wurden mit Vorteil tert.

¹²⁾ Ind. Engng. Chem. 41, 1673 [1949].

¹³⁾ S. Siggi, Analytic. Chem. 19, 872 [1947].

¹⁴⁾ H. Junkermann, Dissert., Universität Frankfurt/M. 1954.

¹⁵⁾ L. Horner u. W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 597, 73 [1955].

¹⁶⁾ L. Horner u. E. Jürgens, ebenda 602, 135 [1957].

¹⁷⁾ Hierauf gründet sich ein qualitativer Nachweis von Diacylperoxyden¹⁸⁾.

¹⁸⁾ H. Brüggemann, Dissert., Universität Mainz 1958.

¹⁹⁾ L. Horner u. W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. 597, 138 [1955].