

## 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 Acylperoxyde 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 lebhaftere Tätigkeit auf dem Peroxyd-Gebiet an vielen Stellen ein. Es seien nur Hock, Fichter, Ziegler, Wittig, W. Treibs, Eggersglüss, Milas, Kharasch, Briner, Dufrasse 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. Hock<sup>1)</sup>. Auch die großtechnische Verwendung von organischen Peroxyden für Oxydationszwecke bahnt sich an, z. B. die direkte Gewinnung der für die Kunststoffchemie so wichtig gewordenen Epoxyde mit Persäuren aus Olefinen und in den USA die Herstellung von Diphensäure aus Phenanthren.

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<sup>+</sup> oder -OH-Ionen, die heute Gegenstand besonders vieler Arbeiten an meist komplizierten und voluminösen Peroxyden, also geruhsamen 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 Spaltung<sup>2)</sup>. 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<sup>2a)</sup>. 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

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

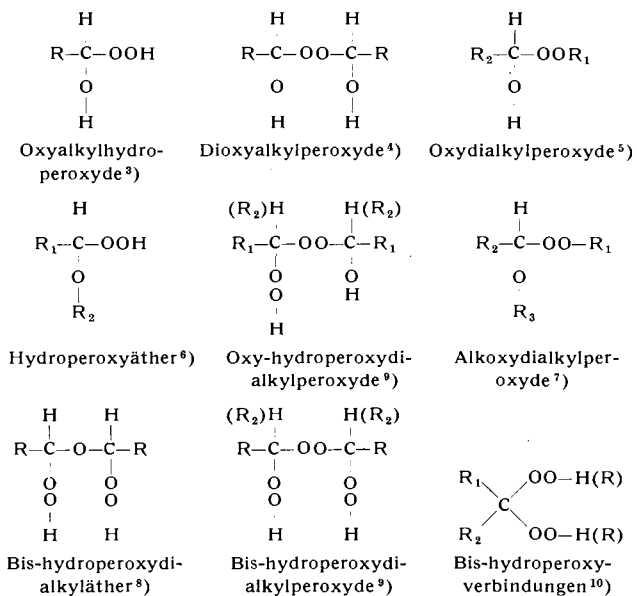
<sup>2a)</sup> Nach den neuesten Forschungsergebnissen über die Ozon-Spaltung erscheint die Frage berechtigt, ob der Begriff der „Ozonide“ überhaupt beibehalten werden kann; denn sie sind nichts anderes als peroxydische Acetale, die auch auf anderen Wegen, also ohne Ozon, erhalten werden können. Trotzdem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

\*) 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. 59, 313 [1957]; G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 855 [1952]; A. Rieche, Wiss. Ann. dtsh. Akad. Wiss. (Berlin) 2, 721 [1953]; W. Kern u. H. Willersinn, diese Ztschr. 67, 573 [1955].

<sup>1)</sup> H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 257 [1944].

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

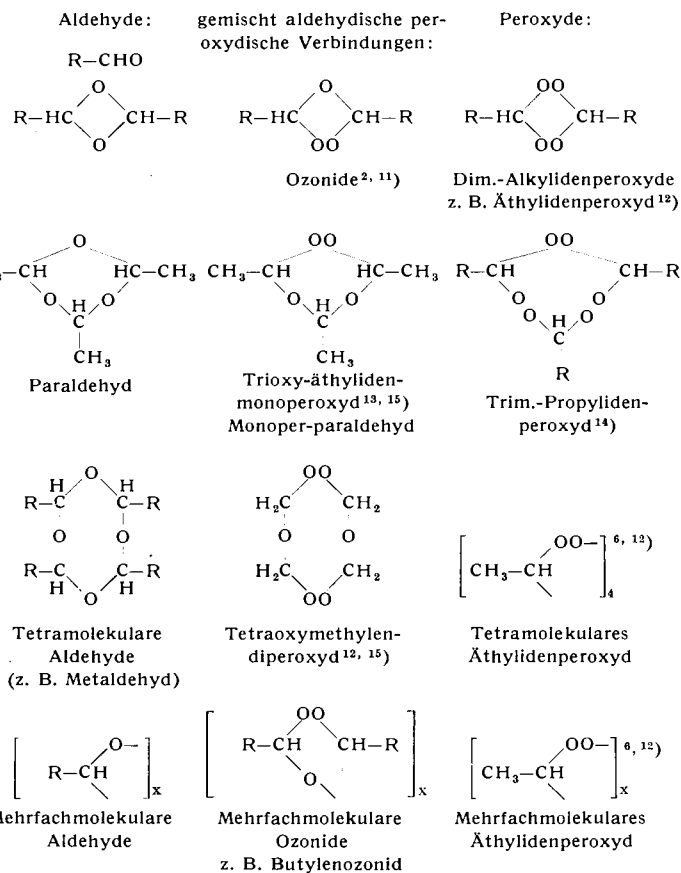
Ringoffene Peroxyde der Carbonyl-Verbindungen und der Äther

Wie die Übersicht 1 zeigt, addieren sich Aldehyde und teilweise auch Ketone unter Aufrichtung der Carbonyl-Doppelbindung an Wasserstoffperoxyd und Alkylhydroperoxyde. Es entsteht so eine Vielzahl von Oxyalkylhydroperoxyden<sup>3)</sup>, Di-oxyalkylperoxyden<sup>4)</sup> und Oxydialkylperoxyden<sup>5)</sup>, also Verbindungen, die neben einer Peroxyd-Gruppe eine OH-Gruppe haben. Diese Oxy-Peroxyde sind zu mannigfachen weiteren Umsetzungen fähig. Die OH-Gruppen in Oxyalkylhydroperoxyden können z. B. mit Alkoholen veräthert werden<sup>6)</sup>. Man erhält Hydroperoxyäther, die peroxydische Halbacetale sind. Aus Oxydialkylperoxyden entstehen in derselben Weise Alkoxydialkylperoxyde<sup>7)</sup>. Die  $\alpha$ -Oxy-Gruppen zweier Oxyperoxyd-Molekeln können auch miteinander reagieren. So werden Bis-hydroperoxydialkyläther<sup>8)</sup> und auch cyclische Peroxyde mit Äthersauerstoff-Atomen und Peroxyd-Gruppen oder nur mit letzteren im Ring erhalten (siehe Übersicht 2). Die  $\alpha$ -ständigen OH-Gruppen der Oxyperoxyde und häufig auch Alkoxy-Gruppen in  $\alpha$ -Stellung können durch die Gruppe  $-\text{OOH}$  und  $-\text{OOR}$  ausgetauscht

werden. So gelangt man zu Bis-peroxy-Verbindungen, z. B. zu Oxy-hydroperoxydialkylperoxyden<sup>9)</sup> und Bis-hydroperoxydialkylperoxyden<sup>9)</sup>. Diese Hydroperoxy-Gruppen vermögen wiederum Carbonyl-Verbindungen zu addieren, was dann unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu mehrfach molekularen ringförmigen Peroxyden führt. Letztere Reaktion ist bei den Ketonen bevorzugt, wo die  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Oxy-Gruppen in Peroxyden hat sich die von uns zuerst angewendete „Phosphorperoxyd-Methode“<sup>6, 8, 15)</sup> vielfach bewährt, die auf der mehrtägigen Behandlung der Oxy-Verbindungen in ätherischer Lösung mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die man auch durch Extraktion von Perhydrol mit Äther und Trocknen mit Natriumsulfat erhalten kann.

Zunächst überrascht die leichte Austauschbarkeit der  $\alpha$ -Oxy-Gruppen in Peroxyden durch  $\text{HOO-}$  und  $\text{ROO-}$  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<sup>36, 42)</sup>. Die

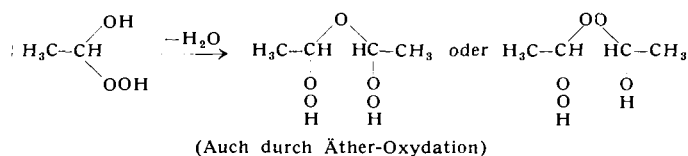


Übersicht 2

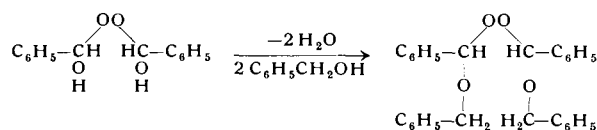
Aldehyde und die sich davon ableitenden cyclischen peroxydischen Verbindungen

- <sup>3)</sup> A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2328 [1931]; A. Rieche u. R. Meister, ebenda 68, 1465 [1935].  
<sup>4)</sup> A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2481, 2485 [1900]; H. Wieland u. A. Wiegler, Liebigs Ann. Chem. 437, 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].  
<sup>5)</sup> A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2642 [1930].  
<sup>6)</sup> A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. 49, 101 [1936].  
<sup>7)</sup> A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1225 [1957]; J. Rigaudy u. G. Izoret, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].  
<sup>8)</sup> A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. 49, 101 [1936]; Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1935 [1939].  
<sup>9)</sup> R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].  
<sup>10)</sup> R. Criegee u. H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948]; G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 295 [1940]; siehe auch<sup>7)</sup>.

- <sup>11)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1088 [1925].  
<sup>12)</sup> A. Rieche u. R. Meister, ebenda 72, 1933 [1939].  
<sup>13)</sup> A. Rieche u. R. Meister, ebenda 65, 1274 [1932].  
<sup>14)</sup> A. Rieche u. R. Meister, ebenda 72, 1938 [1939].  
<sup>15)</sup> A. Rieche u. R. Meister, ebenda 66, 718 [1933].



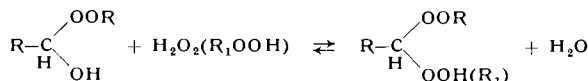
(Auch durch Äther-Oxydation)



Übersicht 3

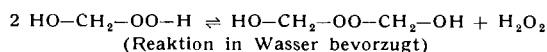
Wasserabspaltungen bei verschiedenen Oxyperoxyden

sog. „Ozonide“ selbst, wie auch die bei manchen Ozon-Spaltungen auftretenden Ketonperoxyde, gehören zu den cyclischen Vertretern dieser Gruppe. Die von *Harries* als

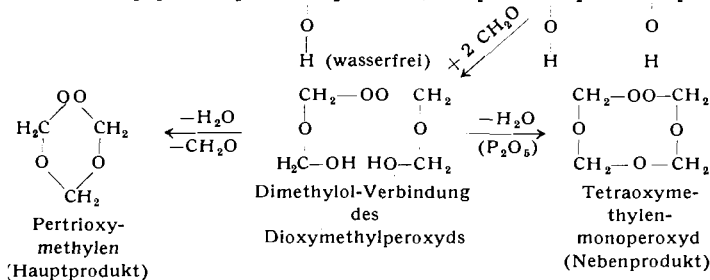


„Aldehydperoxyde“ bezeichneten, z. T. kristallinen Produkte der Ozonolyse sind, wie wir und auch *F. G. Fischer* früher zeigten<sup>2, 4)</sup>, Oxy- und Dioxy-alkylperoxyde.

Übersicht 4 zeigt die Hydroperoxyd-Additionsprodukte des Formaldehyds und die daraus hergestellten Peroxyde. Das Gleichgewicht zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Aldehyd, Oxyalkyl-hydroperoxyd und Dioxyalkyl-peroxyd gilt allgemein für diese Substanzklasse, von der viele Vertreter von uns bis zu  $\text{C}_{18}$  dargestellt und untersucht wurden. Die Lage des Gleichgewichts ist bei den Aldehyd-Addukten vom Medium abhängig. In Wasser überwiegen die Di-, in wasserfreien Lösungsmitteln die Mono-Verbindungen<sup>16)</sup>. Di-oxy-methyl-peroxyd ist lange bekannt. Seine Zersetzung unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff wurde von *Wieland* und *Wingler* untersucht<sup>17)</sup>.



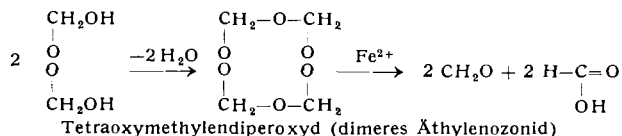
(Reaktion in Wasser bevorzugt)



Pertrioxy-methylen  
(Hauptprodukt)

Dimethylol-Verbindung  
des  
Dioxy-methylperoxyds

Tetraoxymethylen-monoperoxyd  
(Nebenprodukt)



Tetraoxymethylendiperoxyd (dimeres Äthylendiozonid)

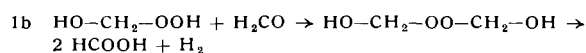
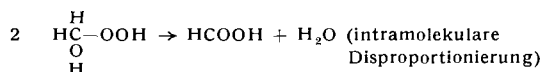
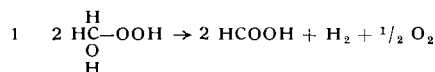
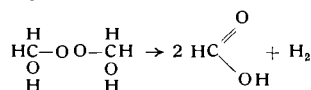
Übersicht 4  
Peroxyde des Formaldehyds

Die Herstellung des einfachsten Vertreters der Oxyalkylhydroperoxyde, des Oxy-methyl-hydroperoxyds, bereitete zunächst große Schwierigkeiten, da ätherische Extrakte von Formalin hierfür verwendet wurden<sup>18)</sup>. Hierbei geht nur Methylenglykol in Lösung. Man muß frisch durch Depolymerisation von Paraformaldehyd gewonnenen monomeren Formaldehyd verwenden.

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

<sup>17)</sup> Siehe auch<sup>4)</sup>; z. Mechanismus und Kinetik der  $\text{H}_2$ -Entwicklung s. a. E. Abel, Z. physik. Chem. 7, 101 [1956].

Während das Di-oxy-methylperoxyd durch Alkali nach *Wieland* und *Wingler* einheitlich unter Bildung von  $\text{H}_2$  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-oxy-methylperoxyd:



Nach einem anderen Schema zerfallen Methyl-hydroperoxyd  $\text{CH}_3-\text{OOH}$  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*<sup>18)</sup>. Bei ihrer thermischen Zersetzung werden neben Fettsäure 3–9% der um ein C-Atom niedrigeren Fettalkohole erhalten. Wahrscheinlich verläuft dieser Abbau ähnlich der bekannten Überführung aromatischer Aldehyd-Gruppen in Oxalaldehyde in die Oxy-Gruppe. Wie *v. Wacek*<sup>19)</sup> 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.

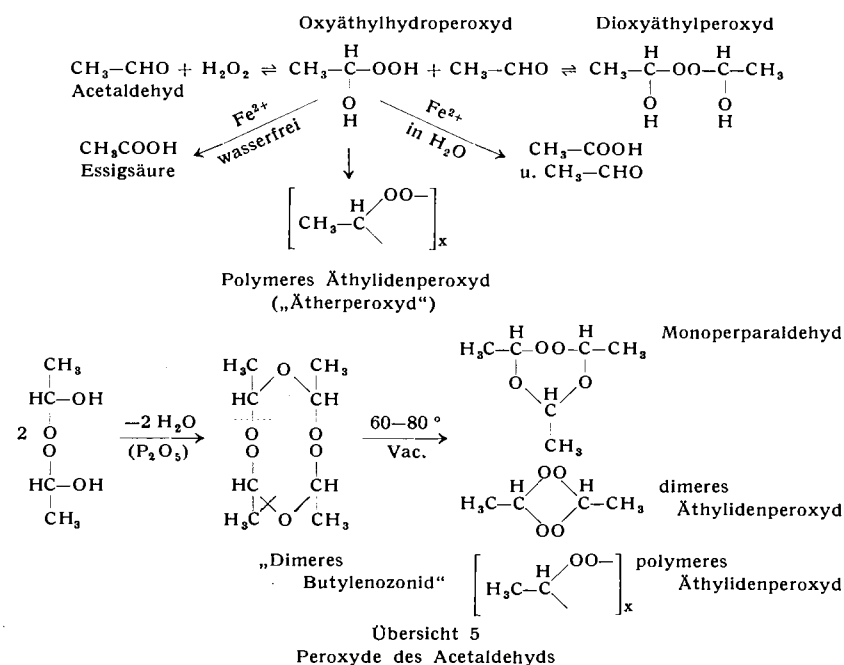
Di-oxy-methylperoxyd liefert mit monomeren Formaldehyd eine Dimethylol-Verbindung<sup>15)</sup> (vgl. Übersicht 4). Diese kann mit der „Phosphorperoxyd-Methode“ durch Wasserabspaltung in das cyclische Peroxyd Tetraoxymethylen-monoperoxyd (Per-tetraoxymethylen), hauptsächlich aber unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  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-paraldehyd<sup>13)</sup> (vgl. weiter unten Äther und Peroxyd des Isochromans, die sogar fast denselben Schmelzpunkt haben).

Ein besonders bemerkenswerter Vertreter ist das kristalline Tetra-oxy-methylen-diperoxyd, das aus Di-oxy-methylperoxyd durch Wasserabspaltung zu erhalten ist<sup>15)</sup>. 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 Initialzündler, aber seine Herstellung und Handhabung ist

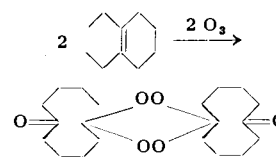
<sup>18)</sup> E. Späth, U. Pailer u. M. Schmid, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1552 [1941].

<sup>19)</sup> A. v. Wacek u. A. v. Bézard, ebenda 74, 845 [1941].

zu erhalten. Offenkettige Olefine mit vier Substituenten an den doppelt gebundenen C-Atomen liefern bei der Ozon-Spaltung keine Ozonide, sondern dimere Ketonperoxyde<sup>21</sup>).



Aus Tetraphenyl-äthylen entsteht das dimere Benzo-phenon-peroxyd<sup>22)</sup>, aus Stilben Dibenzal-diperoxyd<sup>22)</sup>. Bei der Ozonisierung von Oktalin erhielt *Hückel*<sup>23)</sup> eine Verbindung, die man zunächst auf Grund der Analyse als normales Ozonid auffaßte, jedoch nach *Criegee*<sup>24)</sup> 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 Propylden-peroxyd und dem dimeren Äthyliden-peroxyd bewiesen.

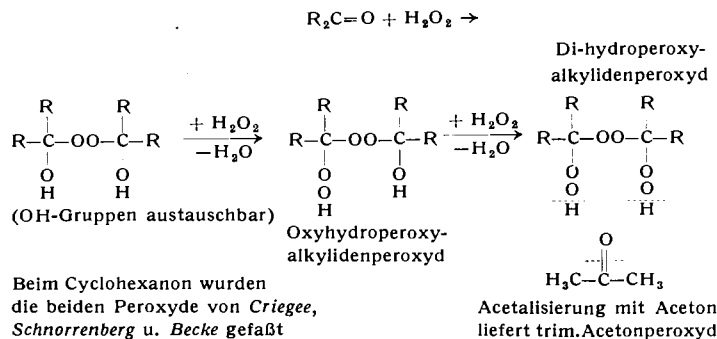
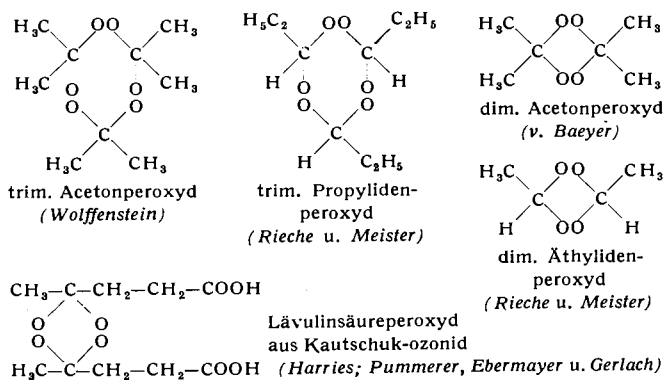
Auch hier besteht ein Gleichgewicht zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Oxyäthyl-hydroperoxyd<sup>3)</sup> und Dioxyäthyl-peroxyd<sup>20)</sup>. Das Oxyäthyl-hydroperoxyd wurde von *Wieland* als Zwischenprodukt bei der biologischen Oxydation des Alkohols diskutiert. Wir dürfen heute Oxyalkyl-hydroperoxyde ganz allgemein als erste Einwirkungsprodukte des Sauerstoffs bei der Autoxydation von Alkoholen annehmen. Der katalytische Zerfall des Oxyäthyl-hydroperoxyds mit  $\text{Fe(II)}$ -sulfat führt in Wasser zu Acetaldehyd und Essigsäure, wasserfrei fast nur zu Essigsäure<sup>3)</sup>. 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-Molekeln führt zu einem tetrameren cyclischen 10-Ring-Acetal<sup>13)</sup>, 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

Die beiden Acetonperoxyde konnten wir auch aus den Autoxydationsprodukten des Diisopropyl-äthers isolieren<sup>25)</sup>. Criegee und Mitarbeiter haben dies erneut bestätigt und den Bildungsmechanismus der mehrfach molekularen und cyclischen Ketonperoxyde am Cyclohexanon bewiesen<sup>9)</sup>. Die Übersicht 6 zeigt die Ähnlichkeit von



Übersicht 6

Dimere und trimere Ketonperoxyde und ihre Bildung

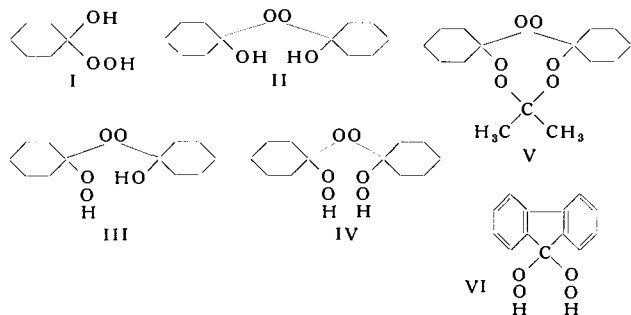
<sup>20)</sup> H. Wieland u. A. Wingler, Liebigs Ann. Chem. 431, 311 [1923]; H. Wieland u. H. Rau, ebenda 436, 259 [1923]; Weitere Dioxoalkylperoxyde: W. Eggersglüss: Organ. Peroxyde, Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951. Nr. 61.

<sup>21)</sup> R. Criegee u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 6 [1953].  
<sup>22)</sup> C. S. Marvel u. V. Nichols, J. Amer. chem. Soc. 60, 1455 [1938];  
 J. org. Chemistry 6, 296 [1941].  
<sup>23)</sup> W. Hüchel, R. Danneel, A. Schwartz u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. 474, 121 [1929].  
<sup>24)</sup> R. Criegee u. G. Wenner, ebenda 564, 9 [1949].  
<sup>25)</sup> 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 Oxypropylhydroperoxyd mit  $P_2O_5$  gewinnen<sup>14)</sup>. 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 Ketonperoxyde<sup>26)</sup>.

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-diisopropylperoxyd, 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-Reaktion*<sup>27)</sup>, soll von der Säuremenge abhängen<sup>28)</sup>. 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 zeigte<sup>29)</sup>, 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 Oxy-cyclohexanyl(I)- und Dioxy-cyclohexanyl-peroxyd (II) an. Ähnlich wurden von ihm die Reaktionsprodukte von Cyclopentanon mit  $H_2O_2$  formuliert<sup>29)</sup>. *Criegee* zeigte, daß I nicht vorliegt<sup>30)</sup>, wohl aber II und Oxy-hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxyd (III) entstehen und auch ein Bis-hydroperoxy-dicyclohexyl-peroxyd (IV) gebildet werden kann.

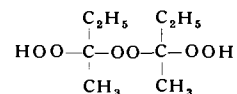


*Criegee* gelang nun die Acetalisierung der Verbindung IV mit Aceton zu einem Analogon des trimeren Acetonperoxyds (V), womit der Bildungsmechanismus des trimeren Acetonperoxyds bewiesen ist.

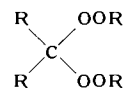
Monomere Ketonperoxyde sind bisher noch nicht isoliert worden. *G. Wittig*<sup>31)</sup> gewann aus Fluorenol mit ätheri-

chem  $H_2O_2$  und Phosphorperoxyd ein Peroxyd, dessen analytische Daten auf ein „Oxoxyd“ des Fluorenons deuteten. *Criegee*<sup>32)</sup> konnte aber nachweisen, daß das Peroxyd eine Doppelverbindung des 9.9-Bis-hydroperoxyfluorens (VI) ist mit 2 Molekeln Fluorenol. Es wurde auch ein dimeres Fluorenolperoxyd erhalten.

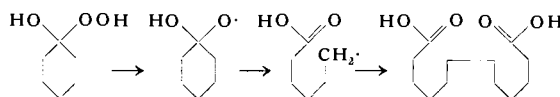
Verschiedene Hydroperoxyde, die sich von Ketonen ableiten, sind gute Katalysatoren, besonders für die Härtung von Polyestern. Sie werden technisch hergestellt und in Form von konzentrierten Lösungen, z. B. in Weichmachern oder Lösungsmitteln, in den Handel gebracht<sup>32)</sup>. Bewährt haben sich ein 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 Molekeln Alkyl-hydroperoxyd unter Acetalbildung an:

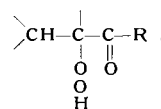


Es sind dies ziemlich beständige Verbindungen<sup>33)</sup>. Die Hydroperoxyde cyclischer Ketone (also Addukte dieser mit  $H_2O_2$ ) bieten neue interessante Möglichkeiten, zu Dicarbonsäuren zu gelangen, eine Reaktion, die von *Cooper, Davison* und von *Hawkins*<sup>34)</sup> untersucht wurde. Hier 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.

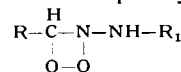


Auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf solche Ketone, die besonders zur Enol-Bildung neigen, entstehen Ketonperoxyde. Früher war man allgemein geneigt, bei Verbindungen mit Doppelbindung eine Addition des  $O_2$  an

diese unter Bildung eines Vierringes  anzunehmen. So wurden zunächst auch die Enolperoxyde formuliert. In Wirklichkeit entstehen aber  $\alpha$ -Ketonhydroperoxyde:



*Busch* und *Dietz*<sup>34a)</sup> gaben den von ihnen gefundenen Phenylhydrazon-peroxyden ebenfalls die den Enolperoxyden zugeschriebene 4-Ringstruktur:



*Criegee*<sup>34a)</sup> 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  $\alpha$ -Keton-

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

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

<sup>28)</sup> *W. Dillthey, M. Juckel u. H. Stephan, J. prakt. Chem.* 154, 219 [1940].

<sup>29)</sup> *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.

<sup>30)</sup> *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.

<sup>31)</sup> *G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges.* 73, 295 [1940].

<sup>32)</sup> *Z. B. Elektrochem. Werke München A.G., Höllriegelskreuth.*

<sup>33)</sup> *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].

<sup>34)</sup> *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.

<sup>34a)</sup> *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.

[illegible]

### Oxy-dialkylperoxyde

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{HOOR}_1 \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{OOR}_1 \qquad \left[ \begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R}_1 \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\
 \text{Oxydialkylperoxyde} \qquad \qquad \qquad \text{Ozonide}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{OH}; \text{O}=\text{C}-\text{OH}; \text{H (reduzierend)} \\
 | \\
 \text{O} \\
 \text{H} \\
 \text{Oxydimethylperoxyd}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{Fe}^{2+} \\
 | \qquad \qquad \qquad / \\
 \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OO}-\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} + \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\
 | \\
 \text{H} \\
 \text{NaOH} \searrow \\
 \text{CH}_3-\text{CHO}; \text{O}=\text{C}-\text{OH}; \text{H (reduzierend)} \\
 | \\
 \text{H} \\
 \text{Oxymethyläthylperoxyd}
 \end{array}$$
  

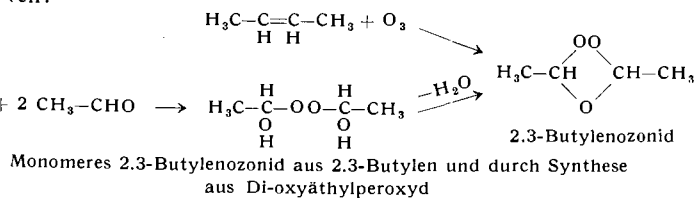
$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\
 \text{Oxalkyl-tertiärbutyl-peroxyde} \\
 (\text{Dickey, Rust u. Vaughan})
 \end{array}$$

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  $\text{Fe}^{2+}$  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-

<sup>35)</sup> F. H. Dickey, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 71, 1432 [1949].

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 Mitarbeitern<sup>36)</sup>, 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 Äther<sup>37)</sup>, Alkohole und Benzaldehyd<sup>38)</sup> einwirken ließ.

Viele Vorstellungen über  $\overline{\text{O}}$ -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 zersetzlichen Anlagerungsprodukte war sicher. *Staudinger* hatte 1925 in kluger Intuition seine bekannte Isozonid-Formel (aufgestellt<sup>39)</sup>). 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 ähnlich<sup>40)</sup>. 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 können<sup>41)</sup>. 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 sind<sup>42)</sup>. Das war wichtig, denn dann mußte es auch möglich sein, Dioxy-alkylperoxyde durch Wasserabspaltung in Ozonide überzuführen:

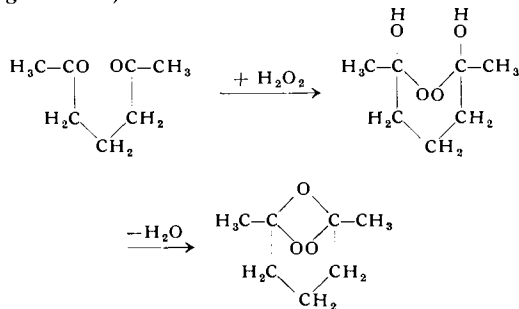


Läßt man auf Di-oxyäthylperoxyd in Äther längere Zeit  $P_2O_5$  einwirken, so ergibt die Aufarbeitung durch Destillation als Rückstand ein dimeres Butylen-ozonid, als Destillat eine explosive peroxydische Flüssigkeit<sup>43)</sup>. Diese erwies sich tatsächlich als identisch mit dem Ozonid des

- <sup>38)</sup> 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. Verbh., Springer, Berlin 1916.
- <sup>37)</sup> F. G. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 476, 233 [1929].
- <sup>38)</sup> F. G. Fischer, H. Düll u. J. R. Volz, ebenda 486, 80 [1931].
- <sup>39)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1088 [1925].
- <sup>40)</sup> A. Rieche: Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopf, Dresden 1931; A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 199 [1942]; UV-Absorption des Hydroperoxyds u. d. einfachen Mono- u. Dialkylperoxyde in Lsg. siehe: E. Lederle u. A. Rieche, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2573 [1929].
- <sup>41)</sup> IR-Spektren reiner Ozonide siehe R. Criegee, A. Kerckow u. H. Zinke, Chem. Ber. 88, 1878 [1955]; F. K. Schauder, Dissert., Karlsruhe 1957.
- <sup>42)</sup> A. Rieche, S.-B. physik.-med. Soz. Erlangen 61, 369 [1929]; Alkylperoxyde und Ozonide, Steinkopf, 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].
- <sup>43)</sup> A. Rieche u. R. Meister, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1274 [1932].

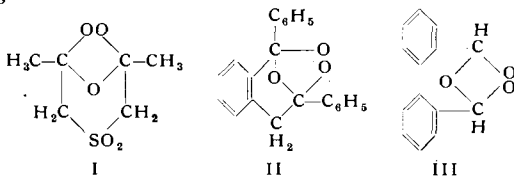
2.3-Butylens, demselben, das man durch Ozonisierung von Butylen erhält. Durch diese Synthese eines Ozonids ohne Ozon war die Richtigkeit der *Staudingerschen* Acetal-Formel erstmalig bewiesen.

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  analog erhielt<sup>44)</sup>.



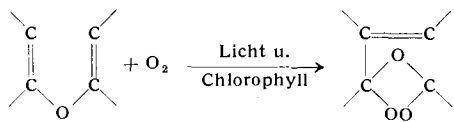
1.2-Dimethyl-cyclopenten-ozonid aus 2.6-Diketo-heptan

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<sup>45, 47)</sup> (I) und des 1.2-Diphenylindens<sup>46)</sup> (II) ist auch monomer, kristallin und recht beständig. *Criegee* und *Lohaus*<sup>47)</sup> stellten die Regel auf, daß sich beständige Ketozonide nur aus solchen Olefinen bilden, die die Doppelbindung in einem 5-Ring haben.



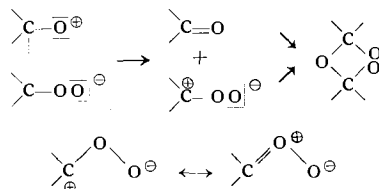
Das Ozonid des Phenanthrens (III), das einen 7- und einen 8-Ring enthält, ist ebenfalls recht beständig<sup>48)</sup>. Doch spricht dies nicht gegen diese Regel; denn es ist kein Ketozonid, sondern eines, das sich von einem Dialdehyd ableitet.

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-Synthese<sup>49)</sup>. Sie ist begünstigt bei 2.5-substituierten Furanen.



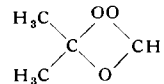
Inzwischen sind sehr viele weitere Arbeiten über die Ozon-Spaltung erschienen. Die bedeutendsten sind zweifellos die von *R. Criegee* und Mitarbeitern. Von *R. Criegee* stammt auch ein überaus glücklicher Gedanke, der alle die vielfältigen Reaktionen und Spaltungen ganz einheitlich zu erklären vermag: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

Ozon-Spaltung<sup>50)</sup>. Dieses Zwitterion, das sehr reaktionsfähig ist, vermag alle Folgereaktionen verständlich zu machen.



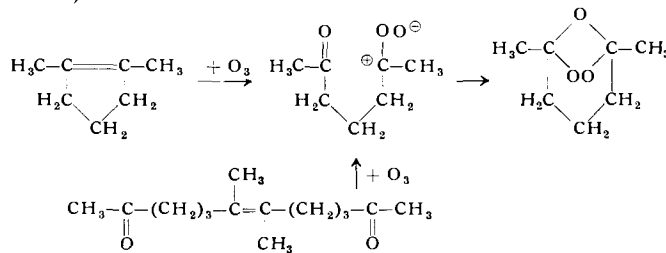
Radikale kommen nicht in Frage, da bei der Ozonisierung von Styrol kein Polystyrol gebildet wird. Auch nimmt die Geschwindigkeit der Ozonid-Bildung mit wachsender Polarität des Lösungsmittels zu und steigt durch Anwesenheit elektronenspendender Gruppen<sup>51)</sup>. Das Zwitterion hat eine gewisse Lebensdauer, 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 Ketozonide 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 Isobutylens<sup>52)</sup>.



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<sup>53, 50)</sup>. 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-2.11<sup>54)</sup>.



<sup>44)</sup> *R. Criegee* u. *G. Lohaus*, Chem. Ber. 86, 1 [1953].

<sup>45)</sup> *E. de Roy van Zuydewijn* u. *J. Böeseken*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 674 [1934].

<sup>46)</sup> *P. S. Bailey*, Chem. Ber. 87, 993 [1954].

<sup>47)</sup> *R. Criegee* u. *G. Lohaus*, Liebigs Ann. Chem. 583, 6 [1953].

<sup>48)</sup> *W. J. Schmitt*, *E. J. Moriconi* u. *W. F. O. Connor*, J. Amer. chem. Soc. 77, 5640 [1955].

<sup>49)</sup> *G. O. Schenck*, Liebigs Ann. Chem. 584, 162 [1953].

<sup>50)</sup> *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].


<sup>51)</sup> *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].

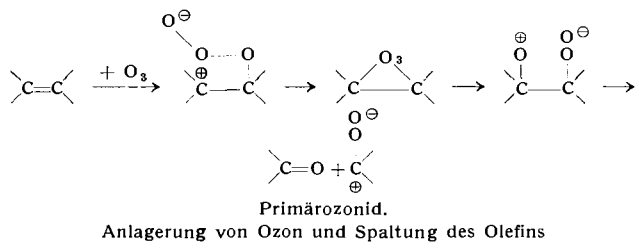
<sup>52)</sup> *R. Criegee*, *G. Blust* u. *H. Zinke*, Chem. Ber. 87, 766 [1954].

<sup>53)</sup> *G. Lohaus*, Dissert., Karlsruhe 1952; *S. M. Goodwin*, *N. M. Johnson* u. *B. Witkop*, J. Amer. chem. Soc. 75, 4273 [1953].

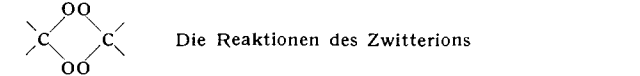
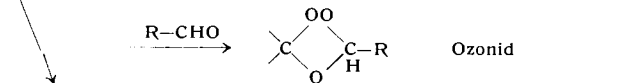
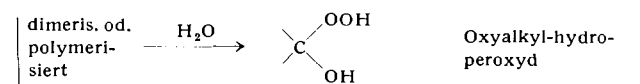
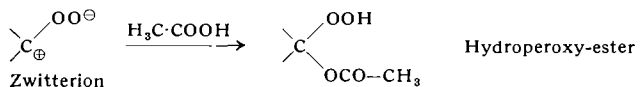
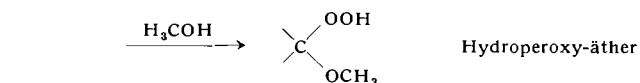
<sup>54)</sup> *G. Lohaus*, Chem. Ber. 87, 1708 [1954].

$$\begin{array}{cc} R_1 & OBut. \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & C \\ & \diagup \quad \diagdown \\ R_2 & OOH \end{array}$$


  
 Ozon als Resonanzhybrid



### Anlagerung von Ozon und Spaltung des Olefins



Ketonperoxyd

Übersicht 8

Ozon als Resonanzhybrid, Anlagerung von Ozon und Spaltung von Olefinen

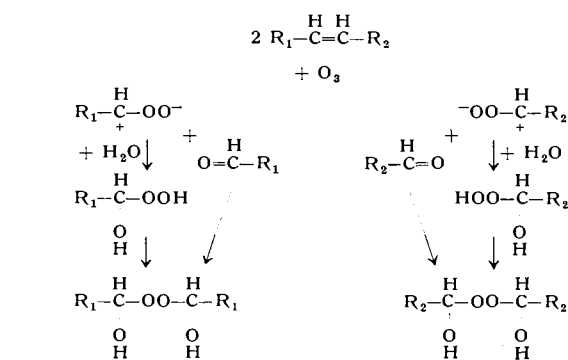
$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} + \text{O}_3 \longrightarrow \\
 \text{H} \quad \text{H} \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 \text{R} & & \text{OO}^- \\
 & \diagdown & / \\
 & \text{C}^+ & \\
 & / & \diagdown \\
 \text{H} & & 
 \end{array}
 + \text{O}=\text{C}-\text{R} \longrightarrow \\
 \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$

Ozonid

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \quad \text{OOH} \\
 \diagdown \quad / \\
 \text{C} \\
 / \quad \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{OH}
 \end{array}
 \quad \text{Oxyalkyl-hydroperoxyd}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \quad \text{OO} \quad \text{R} \\
 \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\
 \text{C} \quad \quad \text{C} \\
 / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{H}
 \end{array}
 \quad \text{Dioxyalkyl-peroxyd}$$

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



Übersicht 10

Bildung symmetrischer Dioxyalkyl-peroxyde bei der Ozonspaltung  
von unsymmetrischen Olefinen

aus einem Bestreben zur Symmetrie die Molekeln 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.

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

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

<sup>50)</sup> R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus u. W. Gordy, J. chem. Physics 21, 851 [1953].

<sup>57)</sup> J. Meinwald, Chem. Ber. 88, 1889 [1955].



am Ölsäureozonid durch Auftreten von Gasen mit einem C-Atom<sup>58)</sup>. 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-Molekeln 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 bestätigt<sup>59)</sup>. 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<sub>2</sub> verlaufen muß, so wäre an Verschiebungen von Doppelbindungen durchaus zu denken. Bei der Autoxydation von Ölsäure wurden von Ross<sup>60)</sup> 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 Wilms<sup>61)</sup> verwendeten Peressigsäure auf die Aldehyde in Frage. Die Reaktion erinnert an die Abspaltung von Aldehyd-Gruppen mit Peressigsäure aus aromatischen Oxyaldehyden von Bösesen und v. Wacek<sup>62)</sup> 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 Silberoxyd<sup>63)</sup>. Erwähnt sei schließlich noch ein präparatives Verfahren zur direkten Überführung von Olefinen in Carbonsäuren<sup>64)</sup>, das von technischer Bedeutung werden könnte, nachdem heute Ozon großtechnisch billig gewonnen, z. B. in den USA in verflüssigtem Zustand verwendet wird<sup>65)</sup>. 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 Heißozonisierung direkt in Seifenfettsäuren übergeführt werden.

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

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

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

<sup>61)</sup> H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 96 [1950].

<sup>62)</sup> A. v. Wacek u. A. v. Bézard, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 845 [1941]; J. Bösesen u. Mitarb., z. B. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 363 [1929]; 52, 874 [1933]; 55, 815 [1936]; 58, 528 [1939].

<sup>63)</sup> F. Asinger, Ber. dtsh. 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].

<sup>64)</sup> A. Rieche, DRP. 565 158 vom 20. 3. 1931.

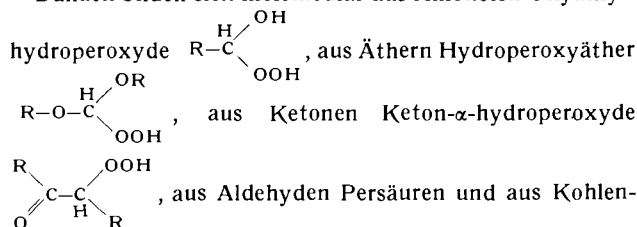
<sup>65)</sup> Siehe z. B. G. M. Platz u. C. K. Hersh, Ind. Engng. Chem. 48, 742 [1956].

### Bildung von Peroxyden der Carbonyl-Verbindungen durch Autoxydation

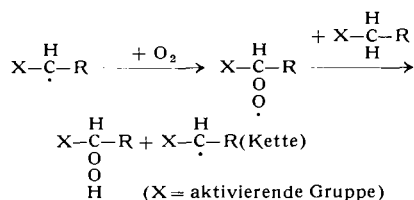
Eng verknüpft mit der Ozonisierung sind die Autoxydationsvorgänge. Verbindungen, die eine aktive CH-Bindung haben, unterliegen besonders leicht der Autoxydation. Hier seien die Autoxydationsvorgänge jedoch nur so weit behandelt, als eigene Arbeiten berührt werden und die Autoxydation zu Peroxyden der 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 einschleibt“<sup>66)</sup>.

Danach bilden sich intermediär aus Alkoholen Oxyalkyl-

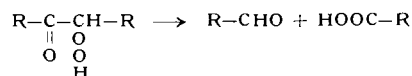


wasserstoffen Alkylhydroperoxyde. Obwohl in der Zwischenzeit verschiedentlich gleich dimere Peroxyde und nicht Hydroperoxyde gefaßt wurden und zunächst ihre direkte Entstehung vermutet wurde, so zeigte sich später doch stets, daß immer zuerst ein Hydroperoxyd entsteht. Das gilt auch für einfach-ungesättigte 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 Farmer<sup>67)</sup> als „ $\alpha$ -Methylen-Mechanismus“ bezeichnet, was bedeutet, daß eine durch irgendeine benachbarte Gruppe aktivierte Methylen-Gruppe in einer Radikalkettenreaktion O<sub>2</sub> addiert:



### Autoxydation von Ketonen

Es entstehen also als erste Stufen der Autoxydation immer Hydroperoxyde<sup>68)</sup>, 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  $\alpha$ -Hydro-peroxyketone und die Spaltung dieser in Aldehyd und Säure<sup>69)</sup> wirklich stattfindet<sup>70)</sup>.



<sup>66)</sup> 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.

<sup>67)</sup> 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].

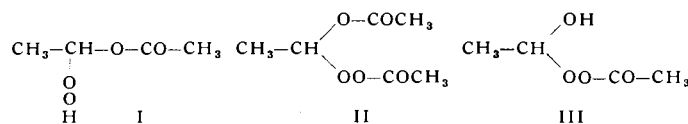
<sup>68)</sup> Zusammenfassung siehe A. Rieche, Wiss. Ann. dtsh. Akad. Wiss. (Berlin) 2, 721 [1952].

<sup>69)</sup> A. Rieche, diese Ztschr. 50, 520 [1937].

<sup>70)</sup> A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1574; D. B. Sharp, L. W. Patton, 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].



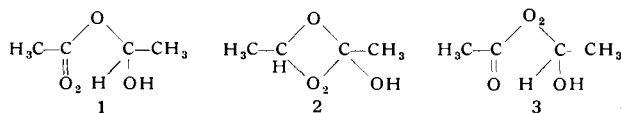
Es bleibt zu klären, wie die Benzopersäure entsteht. Hier haben umfangreiche Untersuchungen von *G. Wittig*<sup>77)</sup> wichtige Aufschlüsse gebracht. Das Kettenschema von *Haber* und *Willstätter*<sup>78)</sup>, bei dem Hydroxyl-Radikale angenommen werden, läßt sich nach *Wittig*'s Arbeiten vereinfachen (siehe Übersicht 12). Es treten demnach Benzoyl- und Benzoylperoxy-Radikale auf. Besonders wertvolle Aufschlüsse brachten die Untersuchungen *Wittig*'s über die gekoppelte Oxydation der Aldehyde mit bestimmten Olefinen, die für sich weder mit O<sub>2</sub> noch mit Benzopersäure oxidiert werden, wohl aber mit Benzaldehyd + O<sub>2</sub>. 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*<sup>79)</sup> 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 Oxyäthylhydroperoxyd. Ein zweifach acyliertes II stellte *D'Ans*<sup>80)</sup> 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 Oxyäthylacetylperoxyd (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 Diacetaldehydperoxyds beim Behandeln von Acetaldehyd mit reinstem Sauerstoff, der keinerlei Spuren von Metall-Katalysatoren enthielt, so daß keine Zersetzungen von Peroxyden eintreten konnten. Es ist möglich, daß *Lösch* die Verbindung bereits 1941 in Händen hatte. Dieses Diacetaldehydperoxyd 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.).

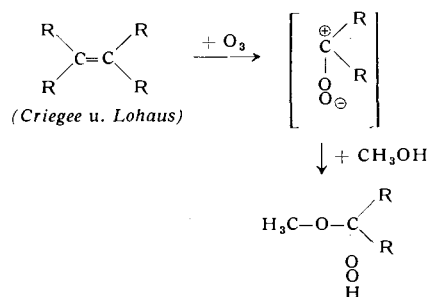
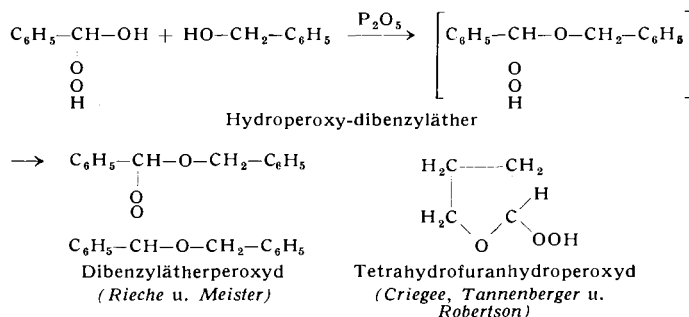
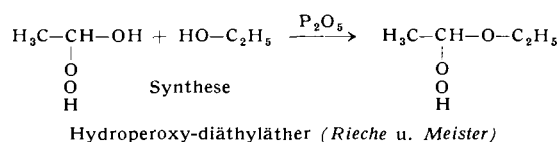
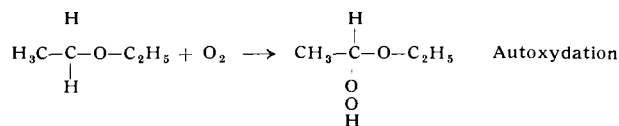


### Autoxydation von Äthern<sup>81)</sup>

Arbeiten über die Autoxydation von Äthern und Acetalen 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-

liche Peroxyde in Abdampfdruckständen autoxydierten Äthers auf. Die Autoxydation wird durch Eisensalz-Spuren beschleunigt<sup>82)</sup>. Auch organische Verunreinigungen, besonders Aldehyde, wirken oft beschleunigend.

Auch die Äther-Autoxydation verläuft, wie schon *Clover*<sup>83)</sup> 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 Oxyäthylhydroperoxyd und Äthanol<sup>84)</sup> (siehe Übersicht 13). Der Hydroperoxy-diäthyläther kann durch Erwärmen in das erwähnte sehr explosive polymere Äthyliden-peroxyd (das „Ätherperoxyd“) übergeführt werden<sup>85)</sup>.



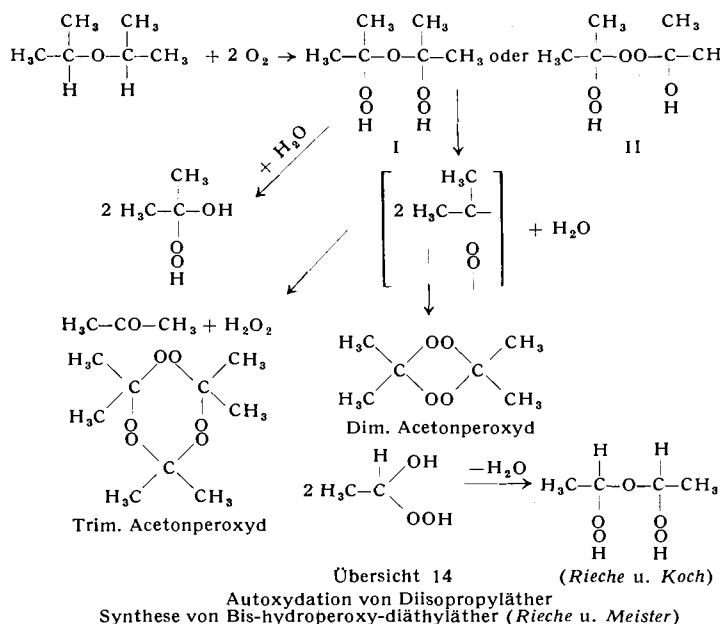
Übersicht 13  
Bildung von Ätherhydroperoxyden

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 Dibenzylätherperoxyd erhalten<sup>84)</sup>. An sonstigen Ätherperoxyden ist nur noch das Tetrahydrofuranhydroperoxyd von *Criegee* und *Tannenberger*<sup>86)</sup> bekannt und die Hydro-

<sup>77)</sup> *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].  
<sup>78)</sup> *F. Haber* u. *R. Willstätter*, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2844 [1931]; Naturwissenschaften 20, 948 [1932].  
<sup>79)</sup> *C. E. H. Bawn* u. *J. B. Williamson*, Trans. Faraday Soc. 47, 721 [1951]; Chem. Zbl. 1953, 8555.  
<sup>80)</sup> *J. D'Ans*, *K. Dossow* u. *J. Mattner*, diese Ztschr. 66, 633 [1954].  
<sup>81)</sup> Zusammenfass. 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.

<sup>82)</sup> *Neu*, diese Ztschr. 45, 519 [1932]; Auf Inaktivierung v. Metallsalzsäuren ist wohl auch d. gute stabilisierende Wirkg. v. N.N-Diäthyl-dithiocarbaminsäuren Salzen zurückzuführen. *E. Malinckrodt* u. Mitarb., Chem. Engng. News 33, 3194 [1955].  
<sup>83)</sup> *A. M. Clover*, J. Amer. chem. Soc. 44, 1107 [1922]; 46, 419 [1924].  
<sup>84)</sup> *A. Rieche*, diese Ztschr. 49, 101 [1936].  
<sup>85)</sup> *A. Rieche* u. *R. Meister*, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2335 [1931].  
<sup>86)</sup> *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*<sup>87)</sup> bei der Ozon-Spaltung von Tetraalkyl-äthylenen in Methanol entstehen. Man kann Hydroperoxyäther und Ätherperoxyde auch durch Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Alkylhydroperoxyden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Äther in Gegenwart von Säuren gewinnen. Der von *A. Rieche* aus Oxyäthyl-hydroperoxyd durch Verätherung mit Äthanol erhaltene  $\alpha$ -Hydroperoxy-diäthyläther wurde von *Milas* auch aus Äthylvinyläther erhalten<sup>88)</sup>. Aus Dihydropyran wurde 2-Hydroperoxy-tetrahydropyran gewonnen. Dihydropyran wurde von *Rigaudy* mit tert.-Butyl-hydroperoxyd umgesetzt<sup>89)</sup>. Die Autoxydation des Diisopropyläthers wurde mit *K. Koch* untersucht und die beiden Acetonperoxyde als Autoxydationsprodukte gefunden<sup>90)</sup> (Übersicht 14).



Es deutet beim Diisopropyläther alles darauf hin, daß zwei Sauerstoff-Molekeln mit einer Äther-Molekel 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  über. Daß solche Di-hydroperoxyäther existieren, konnte *A. Rieche* aber schon früher nachweisen (Übersicht 1). Aus zwei Molekeln Oxyäthyl-hydroperoxyd konnte durch Verätherung mittels Phosphorpentoxyd 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 Dimerisierung?
3. Welche Konfigurationen liefern beständige Hydroperoxyde?

<sup>87)</sup> Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

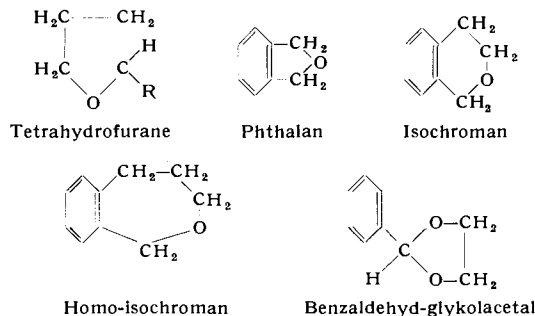
<sup>88)</sup> N. A. Milas, R. L. Peeler u. O. L. Mageli, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

<sup>89)</sup> J. Rigaudy u. G. Jzoret, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].

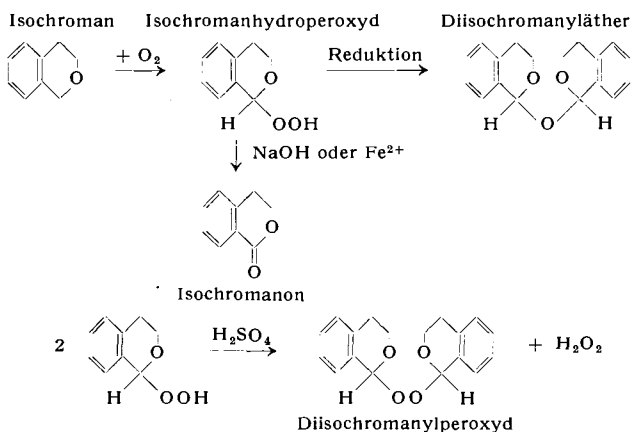
<sup>90)</sup> A. Rieche u. K. Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1016 [1942].

## Hydroperoxyde und Peroxyde cyclischer Äther<sup>91)</sup>

Die Beständigkeit des Tetrahydrofuran-hydroperoxyds gab einen Hinweis: Ätherperoxyde sind peroxydische Halbacetale. Man weiß aus Untersuchungen von *B. Helferich*<sup>92)</sup>, 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  $\text{CH}_2$ -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, Homoiso-chroman, Benzaldehyd-glykolacetal.



Die chemische Bearbeitung des noch wenig untersuchten Isochroman-Ringsystems durch *E. Schmitz* brachte eine Fülle überraschender Reaktionen, neuartiger Umlagerungen und Kondensationen<sup>93)</sup>. 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* beobachtet<sup>94)</sup>. 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 kann<sup>95)</sup>. Es ist nur wenige Minuten beständig und bildet Isochromanon.

<sup>91)</sup> 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].

<sup>92)</sup> B. Helferich, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1123 [1919]; B. Helferich u. W. Schäfer, ebenda 57, 1911 [1924]; B. Helferich u. Th. Malkomes, ebenda 55, 702 [1922].

<sup>93)</sup> 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].

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

<sup>95)</sup> 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 Ansäuern 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 Di-isochromanylperoxyd 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. Pellmann<sup>96)</sup> untersuchten Fällen der Dimerisierung mit Cobalt(II)-salzen, die einem Radikalmechanismus folgen.

### Papierchromatographie von Peroxyden

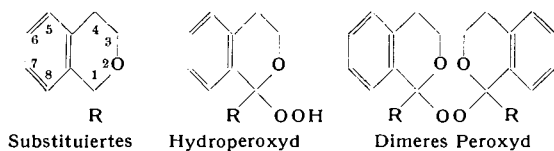
Bei Autoxydationsprozessen treten oft Gemische von Peroxyden auf. Als solche kommen in erster Linie  $H_2O_2$ , Hydroperoxyde und Peroxyde in Frage. In vielen Fällen versagt die Trennung, die auf der verschiedenen Löslichkeit und auf der unterschiedlichen Basizität der Peroxyde beruht. Die Säulenchromatographie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

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) $C_6H_5$                   | *             | 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

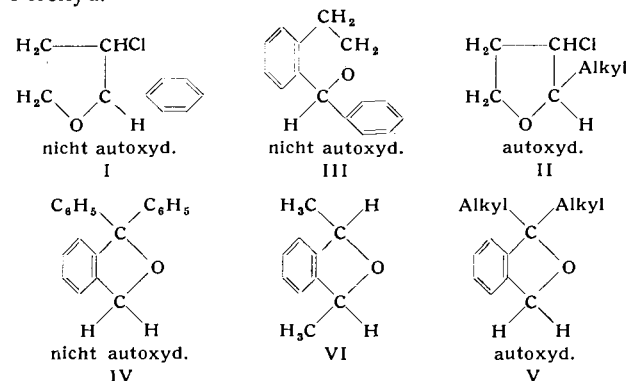
1-Substituierte Isochromane und die entstehenden Hydroperoxyde und dimeren Peroxyde

<sup>96)</sup> Ebenda 87, 1201 [1954].

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

<sup>97a)</sup> A. Rieche u. M. Schulz, unveröffentl.

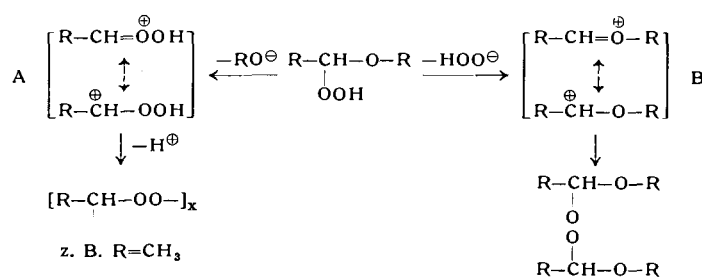
Auffällig war, daß die 1-Phenyl-Verbindung (III), von der man eine besonders leichte Autoxydation hätte erwarten sollen, keinen Sauerstoff aufnahm. Die Isopropyl-Verbindung und Benzyl-Verbindung liefern kein dimeres Peroxyd. Es wurden daraufhin die Verbindungen I bis VI hergestellt und ihre Autoxydation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



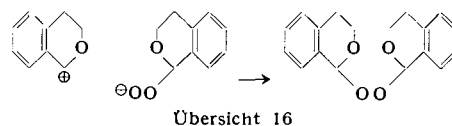
Hier fällt auf, daß 2-Phenyl-tetrahydrofuran (I) (allerdings noch mit Cl in 3-Stellung) und auch das asymmetrische Diphenyl-phthalan (IV) im Gegensatz zu den entsprechenden Alkyl-Verbindungen (II und V) nicht oder sehr schwer autoxydabel sind. Das symmetrische Dimethylphthalan (VI) liefert ein Hydroperoxyd,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

Das Homoisochroman, das also statt einem 6- einen 7-Ring hat, ist, wie H. Groß fand<sup>98)</sup>, 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.



z. B. R=CH<sub>3</sub>



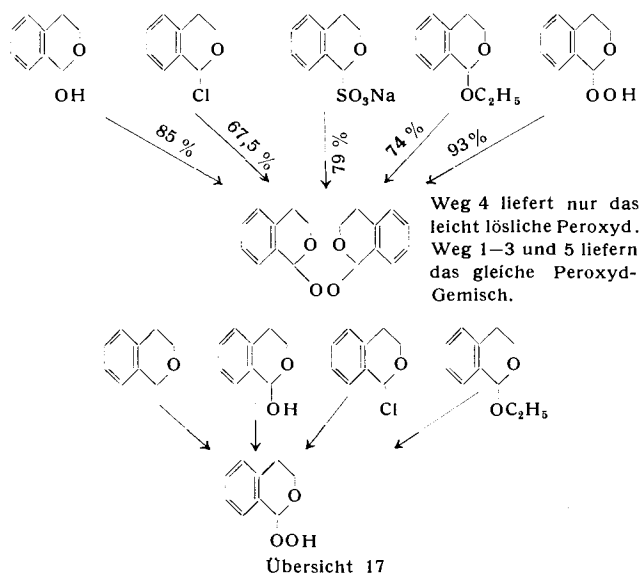
Die Übersicht 16 erklärt die Umwandlungen der Ätherhydroperoxyde, vor allem warum die einen dimere Ätherperoxyde (z. B. Isochromane und Phthalane) und die anderen (z. B. Diäthyläther, Diisopropyläther) Alkylidenperoxyde geben. Sie erklären sich aus ihrem unsymmetrischen Bau und der Möglichkeit zur Ionisierung 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.

<sup>98)</sup> H. Groß, Dissert., Jena 1957.

Diese sind durch Mesomerie stabilisiert. A dimerisiert, trimerisiert oder polymerisiert sich unter Abstoßung eines Protons zum Alkylden-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  $\text{HOO}^-$  bevorzugt. Das Isochromanyl-Kation reagiert dann mit einer zweiten Molekel Hydroperoxyd zum dimeren Peroxyd.

### Synthese von Isochroman-hydroperoxyden und Diisochromanyl-peroxyden. Neue Wege zu Ätherperoxyden<sup>99)</sup>

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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-alkylperoxyden<sup>100)</sup>.

### Diastereomere Peroxyde

Bei diesen Synthesen fiel auf, daß man z. B. beim Cumolhydroperoxyd 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.

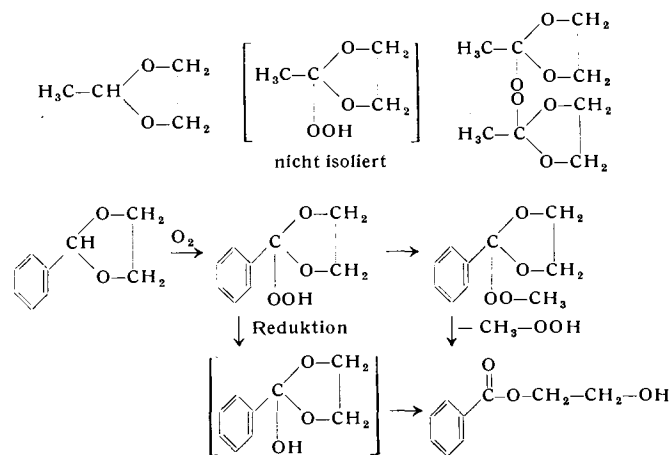
<sup>99)</sup> A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 90, 1094 [1957].

<sup>100)</sup> A. Rieche u. E. Schmitz, ebenda 90, 1225 [1957].

### Autoxydation cyclischer Acetale, Peroxy-orthoester

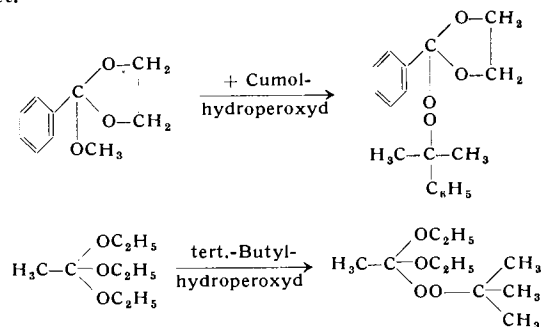
Wenn man Äthoxy-isochroman, ein Acetal, mit einem Alkylhydroperoxyd behandelt, so tritt Umacetalisierung ein. Das Gleichgewicht ist stets zum peroxydischen Acetal hin verschoben. Peroxydische Halbacetale (Oxy-dialkylperoxyde) sind beständiger als gewöhnliche Halbacetale von Alkoholen.

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-glykolacetal<sup>101)</sup>. 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 Peroxyesters entstanden.

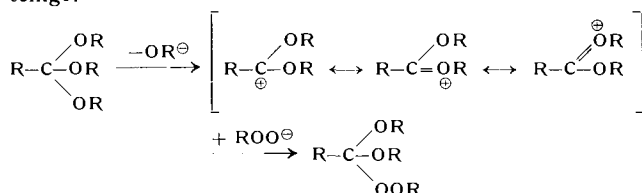
Wir versuchten in Orthoestern den Austausch einer Alkoxy-Gruppe durch eine Peroxyalkyl-Gruppe in Gegenwart kleiner Mengen Säure. Die Umsetzung verläuft recht glatt.



<sup>101)</sup> M. Lederer, Diplomarbeit, Karlsruhe 1950.

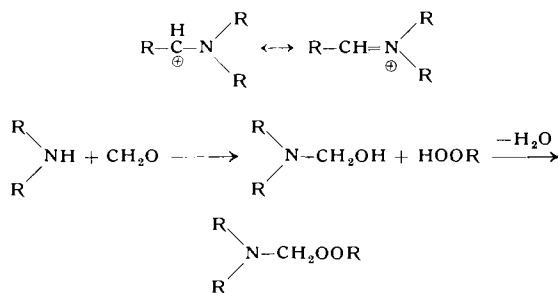
Der gemischte Orthoester der Benzoesäure mit Glykol und Methanol bildet mit Cumol-hydroperoxyd den entsprechenden Perester. Orthoessigsäure-triäthylester liefert mit Butyl-hydroperoxyd 80% der Theorie des destillierbaren Orthoesters. Wie bei Umacetalisierungen ist also auch bei diesen Umesterungen das 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 Orthobenzoessäure-glykol-methylester mit 100proz. Wasserstoffperoxyd. Die Methoxy-Gruppe wurde gegen die Hydroperoxyd-Gruppe ausgetauscht.

So wurde der Hydroperoxy-benzoesäure-glykolester, der durch Autoxydation entsteht, auch synthetisch gewonnen<sup>102</sup>). 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, $\alpha$ -Amino-peroxyde

Ein Carbenium-Kation ist bekanntlich dann besonders mesomeriestabilisiert, wenn es einem Aminstickstoff 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  $\alpha$ -Aminoperoxyde erhalten<sup>102</sup>). Es liegt völlige Analogie mit der *Mannich*-Reaktion vor. Die erhaltenen

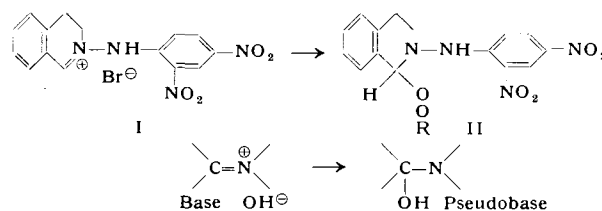


Peroxyde aus Dimethylamin oder Piperidin, Formaldehyd und tert.-Butyl- oder Cumol-hydroperoxyd im wäßrigen Medium sind destillierbare Flüssigkeiten, die sich einige Tage unersetzt halten. Sie sind Basen und bilden daher mit Säuren Salze. Es ist möglich, daß diese stickstoff-haltigen Peroxyde für gewisse 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-

<sup>102</sup>) A. Rieche, E. Schmitz u. E. Beyer, unveröffentl.

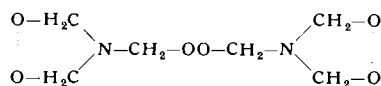
sammenhang wären Peroxyde bifunktioneller Amine und Perorthoester von Dicarbonsäuren besonders interessant.

Zu diesen Ergebnissen gelangten wir allerdings erst auf einem Umweg<sup>102</sup>). Bei den Untersuchungen über die Isochromane erhielten wir ein Dihydroisochinolin-Derivat (I)<sup>103</sup>). 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.

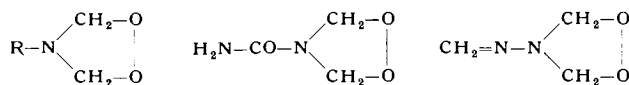


Danach war zu erwarten, daß Pseudobasen allgemein in der Lage sind, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Hydroperoxyden zu reagieren. Die bisherigen Versuche bestätigten diese Vermutung<sup>104</sup>).

Die Reaktion erinnert auch an die Bildung des ersten stickstoff-haltigen Peroxyds aus Formaldehyd, Ammonsulfat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  von v. Baeyer und Villiger<sup>105</sup>), das C. v. Girssewald aus Hexamethylen-tetramin und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhielt<sup>106</sup>) und dem er später folgende Formel zuerteilte<sup>107</sup>):

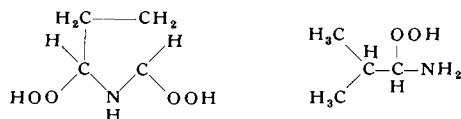


Man kann es auch aus Di-oxymethylperoxyd und Ammoniak darstellen. Die Verbindung ist beständig, aber hochbrisant und erinnert damit an das Tetraoxymethylen-diperoxyd. Aus Äthylamin, Harnstoff und Hydrazin wurden von C. v. Girssewald mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Formaldehyd oder Dioxymethylperoxyd ähnlich gebaute  $\alpha$ -Amino-peroxyde erhalten, die wie folgt formuliert werden<sup>107</sup>):



Die Schwerlöslichkeit der letzteren deutet aber auf ein höheres Molekulargewicht<sup>108</sup>). Daß die obige Formel des Hydrazinperoxyds nicht richtig ist, wurde bereits von E. Schmitz bewiesen.

$\alpha$ -Aminoperoxyde erhielten H. Fischer und W. Metzger<sup>109</sup>) aus trisubstituierten Pyrrolen. Sie sind Stickstoff-Analoga der Furan-peroxyde. Kürzlich berichtete G. O. Schenck<sup>110</sup>) über Amin-hydroperoxyd-Synthesen. Er klärte die von H. Gaffron<sup>111</sup>) entdeckten „Aminperoxyde“ auf und fand, daß die durch photosensibilisierte Autoxydation erhaltenen Hydroperoxyde Analoga der Ätherperoxyde sind, z. B.:



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

<sup>103</sup>) A. Rieche u. E. Schmitz, noch unveröffentl.

<sup>104</sup>) A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, unveröffentl.

<sup>105</sup>) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2485 [1900].

<sup>106</sup>) C. v. Girssewald, ebenda 45, 2571 [1912].

<sup>107</sup>) C. v. Girssewald u. H. Siegens, ebenda 54, 492 [1921].

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

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

<sup>110</sup>) G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957].

<sup>111</sup>) H. Gaffron, Ber. dtsh. 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 30jähriger 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. JÜRGENS<sup>1)</sup>

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“<sup>2)</sup>. 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. Sorge<sup>3)</sup> 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<sup>4, 5, 6)</sup>. Eine selektive jodometrische Bestimmung verschiedener Peroxyd-Typen nebeneinander ist daher nicht möglich. Auch ihre Unterscheidung und getrennte Bestimmung mit Titansulfat in schwefelsaurer Lösung<sup>7)</sup> bzw. mit Eisenpentacarbonyl in Petroläther<sup>8)</sup> ist wegen mangelnder Spezifität unmöglich. Das Gleiche gilt für die Reaktion mit Phenolphthalin<sup>9)</sup> bzw. mit Bleitetraacetat<sup>10)</sup>. Inwieweit IR-Spektren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden können, muß abgewartet werden<sup>11)</sup>. Zur Methylenblau-Methode von K. Ueberreiter und G. Sorge vgl.<sup>3)</sup>.

Hydroperoxyde, Persäuren und Diacylperoxyde lassen sich nach R. Criegee und Mitarbeitern<sup>6)</sup> in einer Eisessig-KJ-Lösung unter CO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur quantitativ

bestimmen. Dialkylperoxyde reagieren unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. V. E. Vaughan und Mitarbeiter<sup>12)</sup> empfehlen daher die Umsetzung mit 56% Jodwasserstoffsäure bei 60°C. Wir haben gefunden, daß die von uns untersuchten Dialkylperoxyde in Eisessig, der auf 30 cm<sup>3</sup> 1 cm<sup>3</sup> gesättigte Kaliumjodid-Lösung und 5 cm<sup>3</sup> 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. Siggia<sup>13)</sup> z. B. Dibenzoylperoxyd mit Arsentrioxyd bestimmt.

### Grundlagen des neuen Bestimmungsverfahrens

Schon früher haben wir gefunden, daß mit Hilfe geeigneter Thioäther Persäuren neben Diacylperoxyden quantitativ bestimmt werden können<sup>14, 15, 16)</sup>. Im Gegensatz zu Thioäthern vom Typ des Thioanisols, das mit Diacylperoxyden unter Substitution in der Seitenkette<sup>17)</sup> und unter Sulfoxyd-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 Phthaloylperoxyd<sup>18)</sup>, 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 werden<sup>19)</sup>.

Da aber tert. Phosphine und Diacylperoxyde in Gegenwart von Alkoholen nicht nur Säureanhydride<sup>16)</sup>, sondern auch Ester<sup>16)</sup> liefern können, wurden mit Vorteil tert.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation, Universität Mainz 1957.

<sup>2)</sup> Interscience Publishers Inc., New York 1954.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 68, 352, 486 [1956].

<sup>4)</sup> R. Criegee: Methoden der organ. Chemie, Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. 2, Thieme, Stuttgart 1953, S. 568.

<sup>5)</sup> N. Milas u. D. Surgenor, J. Amer. chem. Soc. 68, 205 [1946].

<sup>6)</sup> R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

<sup>7)</sup> W. Eggersgluss: Organ. Peroxyde. Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, Nr. 61, S. 42.

<sup>8)</sup> A. Mittasch, diese Ztschr. 41, 829 [1928].

<sup>9)</sup> O. Schales, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 447 [1938].

<sup>10)</sup> R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, ebenda 72, 1801 [1939].

<sup>11)</sup> O. D. Shreve, M. R. Heather, H. B. Knight u. D. Swern, Analytic. Chem. 23, 282 [1951].

<sup>12)</sup> Ind. Engng. Chem. 41, 1673 [1949].

<sup>13)</sup> S. Siggia, Analytic. Chem. 19, 872 [1947].

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

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

<sup>16)</sup> L. Horner u. E. Jürgens, ebenda 602, 135 [1957].

<sup>17)</sup> Hierauf gründet sich ein qualitativer Nachweis von Diacylperoxyden<sup>18)</sup>.

<sup>18)</sup> H. Brüggemann, Dissert., Universität Mainz 1958.

<sup>19)</sup> L. Horner u. W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 [1955].