

Das Calcium- und das Zink-Salz, deren Analysen oben mitgeteilt wurden, stammen von der Säure, welche ich l. c. als „Säure I“ bezeichnet habe; aus deren Mutterlauge gewann ich kürzlich eine gut krystallisierende „Säure II“, deren nähere Untersuchung mich noch beschäftigt. Ferner ist noch aufzuklären die früher beobachtete, bisher rätselhafte Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beim Kochen von „Säure I + II“ in 50-proz. wäßriger Lösung; wenn diese Kohlensäure-Entwicklung wirklich als Haupt-Reaktion zu gelten hat, und wenn meine obige theoretische Erklärung richtig ist, dann sollte eines der Endprodukte von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7$  identisch sein mit derjenigen Trioxyadipinsäure, welche Nef<sup>3)</sup> unter dem Namen „ $\beta$ -*d*-Dextro-metasaccharonsäure“ beschrieben hat.

## 246. Alfred Rieche und Richard Meister: Über Perparaldehyd (IX. Mitteil. über Alkylperoxyde).

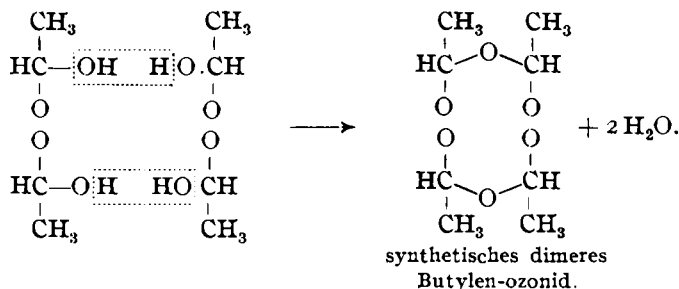
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1932.)

Von Aldehyden und Ketonen leiten sich verschiedene Peroxyde ab, die als Alkylidenperoxyde bezeichnet wurden<sup>1)</sup>. Solche Alkylidenperoxyde konnten bisher nur in mehrfach-molekularer Form dargestellt werden. Alkylidenperoxyde sind ähnlich gebaut wie cyclische, mehrfachmolekulare Aldehyde, nur daß die Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch Peroxyd-Gruppen ersetzt sind. Der einfachste bis jetzt bekannte Vertreter der Alkylidenperoxyde ist das Äthylidenperoxyd,  $\left[ \text{CH}_3 \cdot \overset{\text{OO}^-}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \right]_x$ .

Gemischte aldehydisch-peroxydische Verbindungen dieses Typs sind auch die einfach- und mehrfachmolekularen Ozonide. Durch Wasserabspaltung aus Di-oxyäthyl-peroxyd konnten wir weitere, bisher noch unbekannte Alkylidenperoxyde gewinnen.

Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Di-oxyäthyl-peroxyd: Bei der Einwirkung von Phosphorperoxyd auf eine ätherische Lösung von Di-oxyäthyl-peroxyd hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur ein peroxydisches Acetal, dessen Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf dimeres Butylen-ozonid stimmen:



<sup>2)</sup> A. 376, 102 [1910].

<sup>1)</sup> Rieche u. Meister, B. 64, 2335 [1931].

Das synthetische Ozonid ist ein dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch nach Acetaldehyd, das besonders gegen Wärme empfindlich ist. Beim Erhitzen über der Flamme zersetzt es sich lebhaft. Wie zu erwarten, stehen die Eigenschaften dieses Ozonids, z. B. auch Dichte, Brechungsindex und Oberflächenspannung, zwischen denen der beiden „echten Ozonide“ aus Butylen und Ozon. Es bildet also den Übergang vom einfach- zum mehrfach-molekularen Butylen-ozonid, jedoch ist es nicht so beständig wie diese. Leider wurde kein Weg gefunden, den meist etwas gelblichen, rohen Rückstand, der nach der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Di-oxyäthyl-peroxyd und dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt, zu reinigen. Trotzdem möchten wir aber annehmen, daß hier eine — wenn auch nicht ganz reine — Verbindung der angegebenen Konstitution vorliegt und nicht etwa eine Mischung verschiedener Peroxyde und Acetaldehyd. Die Öle verschiedener Darstellungen besitzen jedesmal fast dieselbe analytische Zusammensetzung, und die Reaktionen und zahlreiche Molekulargewichts-Bestimmungen deuten auf das Vorliegen der angenommenen Verbindung hin.

Nebenher entsteht übrigens auch monomeres Butylen-ozonid, das identisch ist mit dem durch Ozonisierung von Butylen gewonnenen. Schon aus diesem Grunde ist die Bildung des dimeren Produktes nicht weiter überraschend. Das wird weiterhin noch wahrscheinlich gemacht durch die auf vollkommen analogem Wege durchgeführte Darstellung eines krystallisierten Tetraoxymethylen-diperoxyds („synthetischen dimeren Äthylen-ozonids“) aus Di-oxy-methyl-peroxyd, worüber demnächst berichtet werden wird.

Reaktionen des „dimeren Ozonids“: Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure tritt Hydrolyse in Acetaldehyd und Wasserstoffperoxyd ein. Dabei werden jedoch nur 82 % des berechneten Wasserstoffperoxyds erhalten, weil ein Teil zur Oxydation des Acetaldehyds verbraucht wird. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge liefert 1 Mol. der Verbindung 2 Mol. Essigsäure.

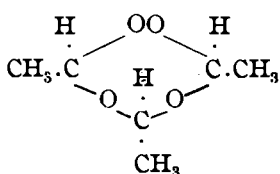
Das dimere Ozonid ist zunächst in Wasser unlöslich, geht jedoch nach einigem Schütteln in Lösung. Hierbei tritt hydrolytische Spaltung ein, wobei jedoch der aktive Sauerstoff zunächst noch erhalten bleibt und nur langsam zur Säure-Bildung verbraucht wird. 250 mg Substanz enthielten nach dem Lösen nur etwa 6 mg Essigsäure, nach  $\frac{1}{2}$  Tag etwa 30 mg. Der aktive Sauerstoff wird jedoch sofort zur Bildung von Essigsäure verbraucht, wenn man etwas Ferrosulfat zugibt: 1 Mol. dimeres Ozonid liefert dann 2 Mol. Essigsäure. Diese Spaltung deckt sich in ihrem Verlauf mit der katalytischen Spaltung des monomeren Butylen-ozonids, das mit Ferrosulfat 1 Mol. Essigsäure neben 1 Mol. Acetaldehyd liefert<sup>2)</sup>.

Läßt man die Verbindung längere Zeit im offenen Gefäß stehen oder evakuiert bei etwa 40°, so wird sie dickflüssig wie Glycerin, wird explosiver und reicher an aktivem Sauerstoff. Es könnte Äthyliden-peroxyd entstanden sein, doch ergibt die Analyse einen höheren Wasserstoffgehalt. Wenn man jedoch längere Zeit auf etwa 90° erwärmt und evakuiert, bildet sich unter erheblichem Gewichtsverlust eine hochexplosive, zähe Verbindung mit den Eigenschaften des Äthylidenperoxyds.

<sup>2)</sup> A. Rieche, Ztschr. angew. Chem. 45, 444 [1932].

Monoperparaldehyd: Das dimere synthetische Butylen-ozonid erleidet also beim Erhitzen im Vakuum eine Spaltung. In einer gut gekühlten Vorlage läßt sich ein dünnflüssiges, wenig explosives Öl auffangen, während in der Hauptsache Äthylidenperoxyd als Rückstand hinterbleibt. Das flüchtige Öl ähnelt in seinen Eigenschaften dem Paraldehyd. So destilliert es im Vakuum unzersetzt und krystallisiert beim Abkühlen mit Kältemischung in feinen, verfilzten, farblosen Nadelchen. Durch Destillation läßt sich die Verbindung nicht ganz rein gewinnen, dagegen führte mehrfaches Ausfrierenlassen des Destillats zu einem absolut reinen Produkt. Hierfür wurde eine Zentrifugalnutsche verwendet, die aus einer in einem Zentrifugenglas befindlichen kleinen Glasfilternutsche besteht. Das Destillat wird mit Kältemischung in der Nutsche zur Krystallisation gebracht und das nicht erstarrte Öl abzentrifugiert.

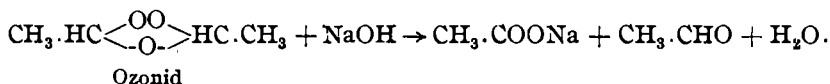
Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben dann eindeutig die Formel  $C_6H_{12}O_4$ . Spaltungsreaktionen und die refraktometrische Untersuchung zeigten, daß das peroxydische Analogon des Paraldehyds, der Monoperaldehyd bestehender Formel, vorliegt.



Die bis zur analytischen und optischen Konstanz gereinigte Verbindung siedet bei  $45-46^\circ$  12 mm und schmilzt bei etwa  $9^\circ$ . Die Dichte ist bei  $19.6^\circ$  1.0672,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.41625$ , M.-R. = 34.838. Unter Einsetzung der Atomrefraktionen für 4 Äther-Sauerstoffatome errechnet sich M.-R. 34.278, es besteht also eine Exaltation von 0.56, was dem Vorhandensein einer Peroxydgruppe entspricht<sup>3)</sup>. Auch die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit warmer angesäuerter Jodkalium-Lösung ergibt die Anwesenheit einer -OO-Gruppe.

Monoperparaldehyd besitzt nur schwachen Geruch und ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure tritt Hydrolyse in 3 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol.  $H_2O_2$  ein, beim Erwärmen mit Alkali Bildung von 1 Mol. Essigsäure.

Die Spaltung mit Säure entspricht völlig der Depolymerisation des Paraldehyds zu Acetaldehyd, während die mit Alkali ihr Analogon in der Alkalispaltung des Di-oxyäthyl-peroxyds<sup>4)</sup> und der Ozonide findet:

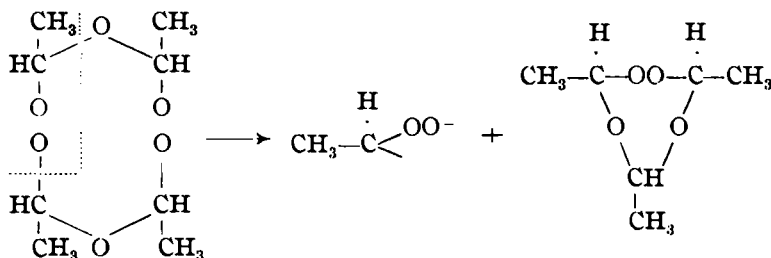


Bildungsmechanismus des Monoperparaldehyds: Die Entstehung des Monoperparaldehyds aus synthetischem dimeren Butylen-ozonid durch Erwärmen ist wohl am besten als eine „Verkrackung“ zu verstehen.

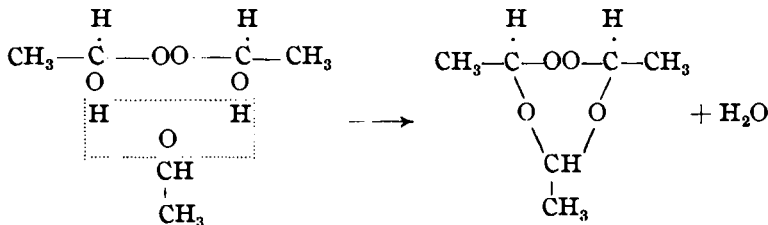
<sup>3)</sup> vergl. die Bestimmung der Inkremente für peroxydischen Sauerstoff an Dialkylperoxyden: Rieche, B. 62, 218 [1929].

<sup>4)</sup> Wieland u. Wingler, A. 431, 311 [1923].

wobei im Rückstand Äthylidenperoxyd hinterbleibt und Perparaldehyd abdestilliert:



Das zuerst monomolekular anfallende Äthylidenperoxyd polymerisiert sich. Natürlich findet nicht ausschließlich diese Zersetzungs-Reaktion des „dimeren Ozonids“ statt. Vielmehr treten auch Nebenreaktionen ein, z. B. Abspaltung von Acetaldehyd und Bildung von Essigsäure. Wir glauben nicht, daß der Monoperparaldehyd sich schon direkt bei der Einwirkung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Di-oxyäthyl-peroxyd und Acetaldehyd bildet, also schon in dem „dimeren Ozonid“ enthalten ist (der Acetaldehyd könnte in der Lösung von Di-oxyäthyl-peroxyd durch dessen Dissoziation in Oxyäthyl-hydroperoxyd und Acetaldehyd<sup>5)</sup> entstanden sein):



Dann müßte nämlich der Perparaldehyd in größerer Ausbeute bei der Einwirkung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf äquimol. Mengen von Di-oxyäthyl-peroxyd und Acetaldehyd zu erhalten sein. Hierbei entsteht jedoch als Hauptprodukt Paraldehyd und nur sehr wenig Perverbindung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Perparaldehyds sind also denen des Paraldehyds sehr ähnlich. Im 6-Ring des Paraldehyds ist ein Sauerstoffatom durch die OO-Gruppe ersetzt, ohne daß sich die Stabilitäts-Verhältnisse des Ringsystems wesentlich verändert haben. So wie Dialkylperoxyde R-OO-R in gewisser Beziehung den Äthern R-O-R ähneln, entsprechen die gemischten cyclischen Peraldehyde in ihren Eigenschaften durchaus den mehrfachmolekularen Aldehyden. Neuerdings gelang es auch, entsprechende Verbindungen in der Formaldehyd-Reihe aufzubauen.

<sup>5)</sup> vergl. Rieche, B. 64, 2330 [1931].

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Di-oxyäthyl-peroxyd.

Durch mehrmaliges Ausschütteln von Perhydrol mit dem gleichen Volumen peroxyd-freien Äthers stellt man sich eine etwa 3-proz. ätherische Lösung von Hydroperoxyd her, die mit Natriumsulfat getrocknet wird. Der Gehalt wird zweckmäßig mit Kaliumpermanganat bestimmt. Zu dieser Lösung fügt man unter Eiskühlung 2 Mol. reinen Acetaldehyd und läßt die Mischung verschlossen über wenig Natriumsulfat 2 Tage im Eisschrank stehen. Danach wird filtriert und die Lösung unter Eiskühlung und Schütteln mit etwa 20 g  $P_2O_5$  versetzt. Der Kolben wird dann mit einem  $P_2O_5$ -Rohr verschlossen und bleibt weitere 15 Stdn. im Eisschrank stehen, wobei von Zeit zu Zeit geschüttelt wird. Nach dem Abgießen der Lösung vom  $P_2O_5$  dunstet man den Äther aus einem Schliffkolben im Vakuum mit Capillare bei etwa 20° ab. Sowohl vor die Capillare als auch zwischen Vorlage und Wasserstrahl-Pumpe werden mit Chlorcalcium und Phosphorperoxyd gefüllte Röhren geschaltet. Schließlich wird der Rückstand noch 2 Stdn. mit Capillare bei 20°/15 mm evakuiert. Das dünnflüssige Öl ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und sehr schwer löslich in Petroläther.

Die folgende Tabelle enthält die Daten für Produkte aus mehreren Darstellungen. Da keine Reinigungs-Möglichkeit für die als Rückstände anfallenden, zudem ziemlich zersetzlichen Öle besteht, wurden nicht immer übereinstimmende Werte erhalten.

Nr.	Analysen: ber. C 46.1, H 7.75	Molgew.: ber. 208	Akt. O: ber. 15.4 %	Dichte 19.6°	$n_{D_{10}}$
1	C 45.4, H 7.99	206	10.5 %	1.118	1.4296
2	„ 45.76, „ 7.94	—	—	1.100	1.4222
3	—	—	11.35 %	1.085	1.4220
4	„ 45.38, „ 7.88	a) 172 b) 220	—	1.1013	1.4251
5	—	a) 187 b) 230	—	1.1244	1.4291

Molekularrefractionen der Produkte 2 und 3:

2. M.-R. gef. 48.030 ber. 46.798 Exaltat. 1.232 Exaltat. ber. für 2 O<sub>2</sub> = 1.0—1.4  
3. „ „ 48.085 „ 1.287

Parachor (bei Prod. 5 bestimmt) gef. 436.0, ber. 445.2, gef. Ringparachor: —9.2.

Spaltung mit Ferrosulfat: 0.180 g Sbst. wurden unter Schütteln in wäßriger Ferrosulfat-Lösung gelöst. Die gebildete Essigsäure wird mit Phosphorsäure abdestilliert und mit  $n_{10}$ -NaOH titriert. Gef. 102.5 mg, ber. 103.9 mg Essigsäure = 99 % d. Th.

Darstellung von Monoperparaldehyd aus dimerem Butylen-ozonid.

Das Ozonid wird bei einer Wasserbad-Temperatur von 60–65° der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei Kühlung der Vorlage mit Kältemischung erhält man ein bei 45–50°/15 mm übergehendes Öl, aus dem nach 2-maliger Fraktionierung ein konstant bei 45–46°/12 mm siedendes Produkt zu gewinnen ist. Mit dem hinterbleibenden Rückstand, der viel Äthylidenperoxyd enthält, gehe man recht vorsichtig um, da er sehr explosiv ist und nach einigem Stehen berührungs-empfindlich wird. Die

weitere Reinigung des Perparaldehyds erfolgt, wie schon oben erwähnt, durch öfteres Ausfrierenlassen und Abzentrifugieren des nicht erstarrten Öles. Monoperparaldehyd ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther.

$C_6H_{12}O_4$ . Ber. C 48.61, H 8.19.  
Gef. „ 48.34, 48.29, „ 8.26, 8.48.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): a) in Benzol: 0.2525 g Sbst. in 14.11 g Benzol:  $\Delta t = 0.632^\circ$ . Molgew. gef. 144, ber. 148. — b) in Dioxan: 0.1472 g Sbst. in 16.47 g Dioxan ( $K = 4950$ ):  $\Delta t = 0.300$ , Molgew. gef. 147, ber. 148.

Jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: 0.2116 g Sbst. wurden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung unter Schütteln in 45° warme HJ-Lösung gegeben. Nach etwa 4-stdg. Stehen im verschlossenen Kolben wurde mit Thiosulfat titriert. Verbrauch: 28.1 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösg. (nach Abzug einer Nullbestimmung), entspr. 22.5 mg O = 10.63 %, ber. 10.84 %.

Hydrolyse des Perparaldehyds mit Schwefelsäure: 0.1857 g Sbst. wurden in 2-n. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade gelöst und die Lösung dann 30 Min. am Rückflußkühler über der Flamme erwärmt. Nach dem Abkühlen goß man die Flüssigkeit in angesäuerte Jodkalium-Lösung und titrierte nach 30 Min. das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Verbraucht: 23.33 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösg., entspr. 39.7 mg  $H_2O_2$ . Berechnet sind 43.6 mg  $H_2O_2$ , wenn 1 Mol. Perparaldehyd 1 Mol.  $H_2O_2$  bildet; gef. 93 % d. Th.

Spaltung des Perparaldehyds mit Alkali: 0.2224 g Sbst. wurden mit 35 ccm  $n_{10}$ -NaOH im Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das Öl ging beim Umschütteln zum größten Teil in Lösung. Der Rest löste sich erst nach kurzem Kochen über freier Flamme. Die überschüssige Lauge wurde dann unter Verwendung von Thymol-phthalein, dessen Umschlag in der gelben Lösung besser zu sehen ist als der des Phenolphthaleins, mit  $n_{10}$ -HCl zurücktitriert.

Verbraucht 16.16 ccm NaOH, entspr. 96.9 mg Essigsäure. Berechnet sind 90.1 mg Essigsäure unter der Annahme, daß aus 1 Mol. Perparaldehyd 1 Mol. Essigsäure entsteht. Der Mehrverbrauch ist offenbar darauf zurückzuführen, daß ein geringer Teil des bei der Spaltung entstandenen Acetaldehyds durch Luft-Sauerstoff zu Essigsäure oxydiert wurde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die gewährten Mittel.

---