

Aus dem Rückstand der ersten Destillation kristallisierte Diphenyldisulfid aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 19.5 g (76% d. Th.) isoliert. Schmp. und Misch-Schmp. 61°.

$C_{12}H_{10}S_2$ (218.3) Ber. C 66.01 H 4.62 S 29.37 Gef. C 65.82 H 4.54 S 27.91

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff p. a. verwendet, das nochmals über Diphosphorpentoxyd getrocknet worden war. Die verwendeten Substanzen sind alle bekannt. Sie wurden mehrmals fraktioniert destilliert bzw. mehrmals umkristallisiert.

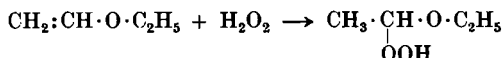
245. Rudolf Criegee und Karl Metz: Über ein drittes, kristallisiertes Acetonperoxyd

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

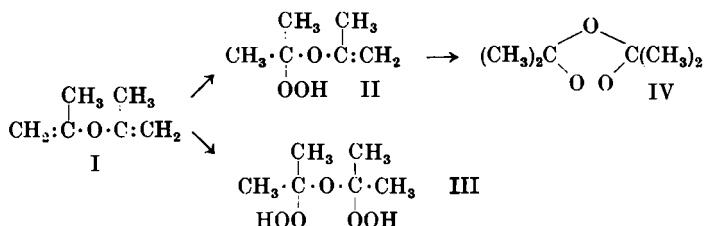
(Eingegangen am 3. Dezember 1955)

Diisopropenyläther reagiert mit Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Bis-hydroperoxy-diisopropylperoxyd. Die gleiche Verbindung kann in 50-proz. Ausbeute aus Aceton und etwa 80-proz. Wasserstoffperoxyd erhalten werden.

N. A. Milas¹⁾ zeigte vor kurzem, daß Enoläther bei Gegenwart von Säure Wasserstoffperoxyd zu addieren vermögen:



Bei der Übertragung dieser Reaktion auf Diisopropenyläther (I) sollte je nach den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe ein Mono- (II) oder ein Bis-hydroperoxyd (III) entstehen. Das Mono-hydroperoxyd sollte durch intramolekulare Reaktion leicht in das noch unbekannte Ozonid (IV) des Tetramethyläthylens überführbar sein:



Diisopropenyläther (I) ist noch nicht beschrieben²⁾. Wir stellten ihn analog der Darstellungsweise für Divinyläther³⁾ aus käuflichem 2,2'-Dichlor-diisopropyläther durch zweistufige Chlorwasserstoffabspaltung mittels Natriumhydroxyds und Triäthanolamins her. Die Ausgangssubstanz war aber offenbar ein Gemisch der Äther aus 1-Chlor-propanol-(2) und 2-Chlor-propanol-(1);

¹⁾ N. A. Milas u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 2322 [1954].

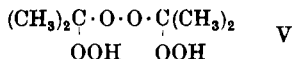
²⁾ Ohne nähere Angaben wird er von C. D. Leake u. M.-Y. Chen, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **28**, 151 [1930] (C. 1931 I, 2081) erwähnt.

³⁾ Carbide and Carbon Chemicals Corp. (H. C. Chitwood u. G. A. Perkins), Franz. Pat. 815148 (C. 1937 II, 4238); Amer. Pat. 2104717 (C. 1938 I, 4236).

denn der erhaltene ungesättigte Äther war ebenfalls nicht einheitlich. Neben etwa 40 % des gesuchten Diisopropenyläthers konnte Propenyl-isopropenyl-äther isoliert werden. Dipropenyläther ist vielleicht in den höchst siedenden Anteilen vorhanden.

Diisopropenyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 75°. Seine Konstitution ergibt sich aus der Elementaranalyse und der Hydrolyse, die quantitativ zu Aceton führt. Der isomere Propenyl-isopropenyl-äther siedet bei 84–85° und wird zu Aceton und Propionaldehyd hydrolysiert.

Läßt man Diisopropenyläther mit etwa der doppelten molaren Menge an ätherischem Wasserstoffperoxyd 3 Tage im Kühlschrank stehen und verdampft dann vorsichtig den Äther, so erhält man ein stark peroxydisches Öl, aus dem sich durch Vakuumdestillation oder durch Extraktion mit Petroläther in etwa 40–50 Gew.-% eine prachtvoll kristallisierende Substanz gewinnen läßt, die nach weiterer Reinigung bei 34–35° schmilzt. An ihrer stürmischen Reaktion mit Bleitetraacetat gibt sie sich als Hydroperoxyd zu erkennen. Es liegt aber weder das Mono-hydroperoxyd II noch das Bis-hydroperoxyd III vor. Vielmehr enthält die Substanz nach der Analyse noch ein O-Atom mehr als III; ferner sind im ganzen 3 aktive Sauerstoffatome nachzuweisen. Demnach handelt es sich um das noch unbekannte Bis-hydroperoxy-diisopropylperoxyd (V):



Das Entstehen von V aus dem doppelt ungesättigten Äther I ist am leichtesten zu erklären, wenn man als erste Stufe eine hydrolytische (oder vielleicht auch hydroperoxydische) Spaltung unter Bildung von Aceton annimmt. Dann müßte das gleiche Peroxyd auch aus Aceton und Wasserstoffperoxyd erhalten werden können. Bisher hat man diese Stoffe nur zu dem trimeren Acetonperoxyd (VI) von R. Wolfenstein⁴⁾ umsetzen können, während das dimere Acetonperoxyd (VII) von Baeyer⁵⁾ aus Aceton und Caroscher Säure oder als Nebenprodukt bei manchen Ozonisierungen entsteht. In der Reihe des Cyclohexanons⁶⁾ und einiger anderer cyclischer Ketone sind aber Bis-hydroperoxy-peroxyde vom Typus V bekannt.

Behandelt man Aceton unter den gleichen Bedingungen wie I mit ätherischem Wasserstoffperoxyd, so kann man aus den Reaktionsprodukten tatsächlich das neue Peroxyd V isolieren. Mit besserer Ausbeute gewinnt man es aber, wenn man 2 Moll. Aceton mit 3 Moll. 85-proz. Wasserstoffperoxyd reagieren läßt. Dabei ist auf peinlichen Ausschluß der Säure zu achten, weil sich sonst das trimere Acetonperoxyd bildet. Selbst die geringe Menge der zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxyds verwendeten Säure genügt, um die Reaktion in die unerwünschte Richtung zu lenken.

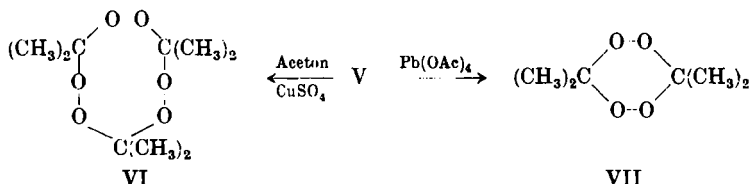
Die oben angenommene Konstitution V ließ sich noch weiter sicherstellen. Einmal läßt sich das Peroxyd in ein kristallisiertes Bis-*p*-nitrobenzoat (Schmp.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2265 [1895].

⁵⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3625 [1899]; **33**, 858 [1900].

⁶⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. **565**, 7 [1949].

156°) überführen, wodurch das Vorhandensein zweier OOH-Gruppen bewiesen wird. Weiterhin gibt die Substanz in Acetonlösung mit Kupfersulfat eine „Acetonverbindung“, die mit trimerem Acetonperoxyd (VI) identisch ist. Schließlich bildet sie bei der schon erwähnten Reaktion mit Bleitetraacetat unter Abspaltung zweier H- und zweier O-Atome dimeres Acetonperoxyd (VII); in ähnlicher Weise wirkt das Reagens auf andere Bis-hydroperoxyde ein^{6,7)}. Mit diesen Reaktionen sind alle drei bisher bekannten Acetonperoxyde auch genetisch miteinander verknüpft.



Beschreibung der Versuche

Diisopropenyläther(I): In einen 1-l-Dreihalskolben wurden 598 g 2,2'-Dichlor-diisopropyläther („pract.“ der Firma Fluka, Buchs/Schweiz; Sdp. 186–188°, n_D^{20} 1.4480) und 120 g fein gepulvertes Natriumhydroxyd gegeben. Bei einer Badtemperatur von 200–220° wurden unter kräftigem Turbinieren 30 g Triäthanolamin zugetropft. Als nach einiger Zeit der Siedepunkt zu sinken begann, wurde der aufsteigende durch einen absteigenden Kühler ersetzt und das Gemisch von Wasser und Chlorisopropyl-propenyläther abdestilliert, wobei die Badtemperatur schließlich auf 240° gesteigert wurde. Die im Kolben verbleibende Ausgangssubstanz konnte größtenteils durch Destillation zurückgewonnen werden.

Die Aufarbeitung des Destillats ergab 307 g (65%) rohen Chlorisopropyl-isopropenyläther vom Sdp. 125° und n_D^{20} 1.4355 sowie 13 g (4%) Diisopropenyläther, daneben wurden 90 g (15%) Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

307 g roher Chlorisopropyl-isopropenyläther wurden nochmals mit 120 g feingepulvertem NaOH und 30 g Triäthanolamin unter kräftigem Rühren längere Zeit erwärmt. An Stelle des Rückflußkühlers trat eine Kolonne. Das Erhitzen wurde so reguliert, daß nur der doppelt ungesättigte Äther (zusammen mit etwas Wasser) übergehen konnte. Das Destillat wurde mit Wasser, verd. Ammoniak, dann nochmals mit Wasser gewaschen und erst über Calciumchlorid, dann über Natrium getrocknet. Die Destillation ergab 84 g (37.5% bezogen auf angewandtes Zwischenprodukt) rohen, doppelt ungesättigten Äther vom Sdp. 72–92°; 40–45% des Zwischenprodukts wurden zurückgewonnen.

Zweimalige Destillation über eine Kolonne ergab folgende Fraktionen:

1.	Sdp. 76–79°	n_D^{20} 1.4160	36 g
2.	80–84°	1.4178	22 g
3.	84–89°	1.4219	15 g
4.	89–92°	1.4238	9 g

Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation über eine 40-cm-Drehbandkolonne. Dabei wurden erhalten:

Diisopropenyläther: Sdp. 75.5–76°, n_D^{20} 1.4097, d_4^{20} 0.789, 29 g.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (98.1) Ber. C 73.43 H 10.27 O 16.30 Mol.-Refr. 30.62

Gef. C 74.13 H 10.12 O 16.10 Mol.-Refr. 30.78

Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure und Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergab 91% Aceton-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 124°. Das Hydrolysat zeigte keinerlei Aldehydreaktionen.

⁷⁾ R. Criegee u. G. Paulig, Chem. Ber. 88, 712 [1955].

Propenyl-isopropenyl-äther (*trans*-Form?): Sdp. 84–84.5°, n_D^{20} 1.4228, d_4^{20} 0.796.

$C_6H_{10}O$ (98.1) Ber. C 73.43 H 10.27 Mol.-Refr. 30.62

Gef. C 73.72 H 10.33 Mol.-Refr. 31.37

Aus dem Hydrolysat konnten 96% d. Th. an unscharf schmelzendem Dinitrophenylhydrazon und 46.6% der Dimedonverbindung des Propionaldehyds vom Schmp. 154 bis 155° isoliert werden.

Propenyl-isopropenyl-äther (*cis*-Form?): Sdp. 87–88°, n_D^{20} 1.4238, d_4^{20} 0.800.

$C_6H_{10}O$ (98.1) Ber. C 73.43 H 10.27 O 16.30 Mol.-Refr. 30.62

Gef. C 73.77 H 10.22 O 16.3 Mol.-Refr. 31.26

Aus dem Hydrolysat wurden 85% Dinitrophenylhydrazon und 43.3% der Dimedonverbindung des Propionaldehyds gewonnen.

1.1'-Bis-hydroperoxy-diisopropylperoxyd (V)

a) Aus Diisopropenyläther: 4.9 g frisch dest. Diisopropenyläther wurden mit 30 ccm 3.5 *m* äther. Wasserstoffperoxyd versetzt und über etwas wasserfreiem Natriumsulfat 3 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen und der peroxydische Rückstand i. Hochvak. destilliert. Bei einer Badtemperatur von 40 bis 60° ging das Peroxyd unter 0.3 Torr langsam über. Es erstarrte in der Vorlage, manchmal auch schon im Kühler. Ausb. an Rohprodukt vom Schmp. 33–36° 2.1 g. Der Destillationsrückstand ist äußerst stoßempfindlich und wird am besten sogleich herausgelöst und vernichtet.

Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand kann auch durch mehrmalige Extraktion mit Petroläther aufgearbeitet werden. Beim Verdunsten des Petroläthers hinterbleibt das Peroxyd meistens kristallisiert. Das in Petroläther Unlösliche ist mit der gleichen Vorsicht zu behandeln wie der erwähnte Destillationsrückstand.

Das rohe Peroxyd wird durch Umkristallisieren aus Petroläther (Abkühlung bis auf –5°) und anschließendes Sublimieren (15 Torr, Bad 60°) gereinigt. Farblose Kristalle, Schmp. 34–35°.

$C_6H_{14}O_6$ (182.2) Ber. C 39.56 H 7.75 O 52.70 O (aktiv) 26.35

Gef. C 39.88 H 8.15 O 52.2 O (aktiv) 26.2

Mol.-Gew. 174, 176 (kryoskopisch in Benzol)

Das Peroxyd zeichnet sich durch großes Kristallisationsvermögen aus. Es ist ziemlich flüchtig: Kleinere Kristalle verschwinden in einigen Stunden von einem Uhrglas. Es löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln und in Wasser, nur in kaltem Petroläther ist es schwerlöslich. Es verpufft lebhaft in der Bunsenflamme, detoniert heftig beim Überhitzen im Schmelzpunktröhrchen, ebenso beim Schlag. Mit Natriumjodid in Eisessig oder mit angesäuerter wäßriger KJ-Lösung wird sofort Jod ausgeschieden, mit Bleitetraacetat erfolgt stürmische Sauerstoffentwicklung.

IR-Spektrum (in CCl_4)

Hauptbanden in cm^{-1} , in Klammern relative Intensitäten: 3401 (8), 3000 (4), 2933 (2), 1458 (4), 1408 (5), 1385 (7), 1375 (8), 1366 (9), 1274 (4), 1247 (6), 1192 (9), 1175 (9), 1145 (6), 936 (5), 876 (3), 858 (6).

b) Aus Aceton: Zu 11.6 g Aceton wurden unter Kühlung portionsweise im ganzen 9 ccm vollkommen säurefreies 85-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben (Schuttscheibe!). Die Mischung blieb lose verschlossen 17 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Nun wurde im Kutscher-Studel-Apparat mit Petroläther (Sdp. 30–35°) extrahiert und der Extrakt mit wirksamer Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Der letzte Rest wurde i. Vak. mit einer Kapillare entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Ausb. 9.3 g (51% d. Th.). 3.5 g blieben als sehr brisanter Sublimationsrückstand übrig.

Bis-*p*-nitrobenzoat: Aus dem Peroxyd mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin in 95% Ausbeute. Aus Eisessig schwach gelbe hexagonale Säulen, Schmp. (Zers.) 156°.

$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (480.4) Ber. C 50.00 H 4.20 O 39.97 N 5.83

Gef. C 50.43 H 4.39 O 39.1 N 6.14

Trimeres Acetonperoxyd (VI): 365 mg des Peroxyds V blieben in 10 ccm absol. Aceton mit 3 g wasserfreiem Kupfersulfat 14 Tage stehen. Nach dem Abfiltrieren wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, wobei 355 mg (80% d. Th.) trimeres Acetonperoxyd auskristallisierten. Schmp. und Misch-Schmp. 98°.

Dimeres Acetonperoxyd (VII): 547 mg des Peroxyds V in 6 ccm Eisessig wurden mit 1.5 g etwa 70-proz. Bleitetraacetat versetzt. Nach Beendigung der Sauerstoffentwicklung wurde Wasser zugegeben und der durch Bleidioxyd braune Niederschlag abgesaugt. Das entstandene dimere Peroxyd wurde mit wenig Äther herausgelöst. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben 238 mg (53% d. Th.) rohes dimeres Acetonperoxyd. Nach dem Umkristallisieren Schmp. und Misch-Schmp. 132°.

246. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, I. Mittel.: Raman- und IR-Spektren der Alkali-Methansulfonate

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 3. April 1956)

Es werden die Raman-Spektren der wäßrigen Lösungen des Li-, Na- und K-Methansulfonats, einer methanolischen Lösung von Li-Methansulfonat, der drei festen Salze und die IR-Spektren des festen Li- und K-Methansulfonats mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß das Methansulfonat-Ion in wäßriger Lösung sehr wahrscheinlich die Symmetrie C_{3v} hat, C_3 aber nicht ganz auszuschließen ist. Die Frequenzen werden den einzelnen Schwingungsformen zugeordnet. In der methanolischen Lösung werden die Frequenzen durch Assoziations-effekte stärker erniedrigt als in wäßriger Lösung. In den Spektren der festen Salze treten z. T. mehr Frequenzen auf als für die Symmetrien C_{3v} bzw. C_3 erlaubt sind. Die Ursachen hierfür werden diskutiert.

Bei raman- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen über die Tautomerie der Schwefligen Säure¹⁾ erwies es sich als Voraussetzung für diese Untersuchungen als notwendig, neben anorganischen auch organische Derivate der Schwefligen Säure in das Studium mit einzubeziehen. In dieser und einigen folgenden Mitteilungen werden deshalb die Raman- und Infrarot-Spektren einiger Alkylderivate der Schwefligen Säure mitgeteilt, die Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Schwingungsformen soweit wie möglich vorgenommen und die Struktur der Verbindungen diskutiert.

Das Schwingungsspektrum des CH_3SO_3^- -Ions ist bis jetzt noch nicht bekannt. H. G. Houlton und H. V. Tartar²⁾ haben die Raman-Spektren von Na-Äthan-, -Propan-, -Butan- und -Pentansulfonat in wäßriger Lösung, V. I. Shvonen³⁾ die IR-Spektren von festem Na- und K-Äthansulfonat gemessen, während R. N. Haszeldine und J. M. Kidd⁴⁾ in ihrer Arbeit über die Trifluormethansulfonsäure lediglich die im IR gemessenen symmetrischen und entarteten SO-Valenzschwingungen des Na-Methansulfonats und

¹⁾ Vergl. hierzu auch: A. Simon u. K. Waldmann, Z. anorg. allg. Chem. 281, 113, 135 [1955]; A. Simon, R. Paetzold u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 883 [1956]; H. Kriegsmann, Angew. Chem. 67, 530 [1955], Vortragsreferat; Chem. Techn. 7, 750 [1955]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938].

³⁾ Z. Physik 20, 272 [1923]. ⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 4228.