

als 1 Woche unverändert, verwandelt sich aber im Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 15–20 Min. in eine dicke, braune Flüssigkeit mit Benzin-Geruch.

o.1807, o.1373 g Sbst.: 0.4237, 0.3218 g  $\text{CO}_2$ , 0.0857, 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2203 g Sbst.: 0.2010 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}$ . Ber. C 64.11, H 5.38, S 12.23.  
Gef. „ 63.97, 63.94, „ 5.30, 5.26, „ 12.52.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

## 29. S.S. Medwedew und E.N. Alexejewa: Organische Peroxyde, I. Mitteil.: Propyl- und Isopropyl-hydroperoxyd.

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Das Verständnis der Erscheinungen, die bei der Oxydation organischer Verbindungen unter dem Einfluß von molekularem Sauerstoff verlaufen, ist unzertrennlich mit der Erforschung der Struktur und der Eigenschaften der Peroxyd-Verbindungen verbunden<sup>1)</sup>. Unabhängig von der Frage, ob gewöhnliche Alkyl-peroxyde bzw. -hydroperoxyde, wie z. B. Callendar<sup>2)</sup> annimmt, primäre Produkte oder Substanzen darstellen, die sich von den infolge des primären Aktes entstandenen Stoffen energetisch<sup>3)</sup> und vielleicht auch strukturell unterscheiden, bietet ihr Studium für die Interpretation des Mechanismus der Oxydationsprozesse großes Interesse.

Von den Alkyl-peroxyden und -hydroperoxyden waren lange Zeit nur die Methyl- und Äthylverbindungen bekannt, die von Baeyer und Villiger<sup>4)</sup> erhalten wurden, bis dann vor kurzem Rieche und Hitz<sup>5)</sup> eine Reihe von Arbeiten über die Darstellungsmethoden, die Eigenschaften und die Struktur der Alkyl-peroxyde und -hydroperoxyde veröffentlichten. Sie stellten die Methyl- und Äthyl-peroxyde und -hydroperoxyde in reinem Zustande dar und erhielten außerdem ein gemischtes Äthyl-methyl-peroxyd.

Die ursprüngliche Aufgabe unserer schon 1928 abgeschlossenen Untersuchung lag in der Ausarbeitung einer allgemeinen Methode für die Darstellung der Alkylperoxyde und gleichzeitig im Studium der Eigenschaften dieser Substanzen. Wir bedienten uns zu diesem Zwecke der folgenden Reaktionen: 1) doppelter Umtausch zwischen Alkylhaloiden und Natrium- oder Barium-peroxyd, 2) Alkylierung des Wasserstoffperoxyds mit Alkyl-*p*-toluolsulfonaten, 3) Herstellung von Estern des Benzoyl-hydroperoxyds durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf das Natriumsalz des Benzoyl-hydroperoxyds oder durch Zerlegung aliphatischer Diazoverbindungen mittels Benzoyl-hydroperoxyds und darauffolgende Verseifung der erhaltenen Ester, und 4) der Alkylierung

<sup>1)</sup> vergl. Rideal, *Transact. Faraday Soc.* **24**, 571; Brunner, *Rideal, Journ. chem. Soc. London* **1928**, 1162, 2824; Brunner, *Helv. chim. Acta* **10**, 707 [1928]; Bäckström, *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobel-Inst.* **6**, No. 15, 2 [1927]; Bennet Mardles, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 3155; Mardles, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 872; Milas, *Journ. physical Chem.* **33**, 1204; *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 739.

<sup>2)</sup> *Engin. Mining Journ.* **123**, 147, 182, 210 [1927].

<sup>3)</sup> Egerton, *Nature* **121**, 10, **122**, 20 [1928].

<sup>4)</sup> *B.* **33**, 3387 [1900], **34**, 738 [1901]. <sup>5)</sup> *B.* **62**, 218, 2458 [1929], **61**, 951 [1928].

des Wasserstoffperoxyds mit Dialkylsulfaten nach dem Verfahren von Baeyer und Villiger.

Alle Versuche, ein Verfahren zur Synthese der Peroxyde auf der Basis dieser Reaktionen auszuarbeiten, führten aber zu keinem günstigen Ergebnis, ausgenommen die Methode von Baeyer und Villiger, deren Anwendung jedoch durch den Umstand erschwert wurde, daß von den höheren Dialkylsulfaten bisher nur wenige, und auch diese nicht in reinem Zustande, gewonnen worden sind. So wurde die Darstellung der Propyl- und Isopropylhydroperoxyde erst möglich, nachdem es uns gelungen war, das Verfahren von Leonce Bert<sup>6)</sup> zur Herstellung von Diisopropylsulfat und Dipropylsulfat zu modifizieren und zu verbessern (s. die voranstehende Mitteilung).

In reiner Form erhielten wir nur das Isopropylhydroperoxyd, eine klare, bewegliche Flüssigkeit mit ätzendem Geruch, die bei starkem Erhitzen im Reagenzrohr explodiert. Die Explosions-Temperatur liegt aber bedeutend über dem Siedepunkt, denn das Isopropylhydroperoxyd läßt sich bei 107–109° unter gewöhnlichem Druck ohne jede Zersetzung destillieren; es mischt sich mit Äther, Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis;  $d_4^{25} = 0.8927$ ;  $n_D^{25} = 1.8861$ ;  $MR = 20.01$ .

Beim Aufbewahren in Quarzgefäßen ist es verhältnismäßig beständig, auch die neutralen oder sauren wäßrigen Lösungen des Isopropylhydroperoxyds sind ziemlich gut haltbar; in basischen Lösungen zersetzt es sich aber rasch unter Bildung von Aceton. Saure Permanganat-Lösungen wirken nur in Gegenwart von Manganosalzen ein. Hydrochinon in trockener ätherischer Lösung reagiert nicht mit Isopropylhydroperoxyd; in wäßriger Lösung oder in feuchtem Äther wird das Hydrochinon dagegen zum Chinhydron oxydiert<sup>7)</sup>.

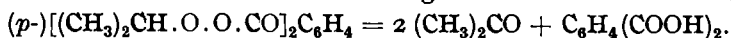
Aus Jodwasserstoffsäure scheidet das Isopropylhydroperoxyd Jod aus. Im Gegensatz zu Angaben von Rieche und Hitz, die gefunden haben, daß die Reaktion beim Methyl- und Äthylhydroperoxyd nicht quantitativ verläuft, läßt sich das Isopropyl-Derivat jodometrisch mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

Das Isopropylhydroperoxyd verhält sich wie eine schwache Säure. Mit  $Ba(OH)_2$  liefert es Bariumsalze, die in trockenem Zustand und in Abwesenheit von Kohlensäure ziemlich beständig sind. Wir konnten ein Salz von der Zusammensetzung  $C_3H_7.O.O.Ba.O.CO.OH + 3 H_2O$  abscheiden, das ein gemischtes Salz aus Isopropylhydroperoxyd und Kohlensäure darstellt. Durch Einwirkung von Terephthalsäure-chlorid läßt sich der Hydroperoxyd-ester der Terephthalsäure erhalten; er krystallisiert aus Benzol in Form großer Prismen, die bei 53° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen explodieren; sie sind in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Benzol. Die Oxydationsfähigkeit des Peroxyd-esters ist äußerst schwach ausgeprägt: Indigo entfärbt er nur sehr langsam, mit Kaliumjodid und Jodwasserstoffsäure reagiert er gar nicht. Beim Stehen mit Wasser zerfällt er aber in Aceton und Terephthalsäure. Die Rückbildung des ziemlich beständigen und leicht nachweisbaren Isopropylhydroperoxyds, die man

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1252; C. **1926**, I 894.

<sup>7)</sup> Ähnlich verhalten sich auch das Methyl- und Äthylhydroperoxyd.

im Falle eines hydrolytischen Zerfalls des Peroxyd-esters erwarten könnte<sup>8)</sup>, wird nicht beobachtet. Die Zersetzung verläuft also nach dem Schema:



Das *n*-Propyl-hydroperoxyd wurde von uns in der Form eines Bariumsalses (von derselben Zusammensetzung wie das Isopropyl-Derivat) abgeschieden (durchsichtige, blättchenförmige Krystalle). Die Tendenz, sich in eine Carbonylverbindung (Propionaldehyd) und Wasser zu zersetzen, ist bei dem *n*-Propyl-hydroperoxyd bedeutend stärker als bei dem Isomeren ausgeprägt, besonders bei dem entsprechenden Ester der Terephthalsäure, der sich unter Bildung von Propionaldehyd so rasch zersetzt, daß es nicht gelang, ihn zu analysieren.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Isopropyl-hydroperoxyds.

22.5 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurden unter Abkühlung mit Kalilauge (10.5 g KOH in 27 ccm Wasser) vermischt; dann wurde nach Zusatz von 13.5 g frisch bereiteten, reinen Diisopropylsulfats (Sdp. 94°) 20–24 Stdn. bis zum Verschwinden der Reaktion auf Wasserstoffperoxyd (Probe mit Vanadinsäure) geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Überschusses von Isopropylsulfat und des entstandenen Isopropylperoxyds mit Äther ausgeschüttelt und unter guter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Beim Destillieren dieser Flüssigkeit ging der größte Teil des Isopropyl-hydroperoxydes mit den ersten 20–30 ccm über. Die Ausbeute betrug etwa 50% d. Th. (2–2.7 g C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>).

Zur Abscheidung des reinen Isopropyl-hydroperoxyds wurde die wäßrige Lösung noch einer Destillation (3 mm Druck, Temp. des Bades 28°) unterworfen und das Destillat mehrmals mit gereinigtem Äther extrahiert. Der Äther-Auszug wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, in einem Quarzkolben eingengt, mit geglühtem Kupfersulfat getrocknet und unter vermindertem Druck in eine Quarzvorlage, die mit Kohlensäure-Aceton-Gemisch gekühlt war, hineinfractioniert. Die bei 21–25° übergehenden Anteile wurden gesondert gesammelt. Bei wiederholter Destillation unter denselben Bedingungen (Temp. 21–24°, 3 mm Druck) gab diese Fraktion ein 94.5-proz. Isopropyl-hydroperoxyd.

0.1966 g Sbst. verbraucht. 48.9 ccm 0.1-n. Thiosulfat-Lösung; gef. 19.9%, ber. 21.05% aktiven Sauerstoffs.

Zwecks weiterer Reinigung wurde das Hydroperoxyd im Quarzgefäß unter gewöhnlichem Druck fractioniert. Der größere Teil ging bei 107–109° über und erwies sich als fast reines Isopropyl-hydroperoxyd.

0.1431 g Sbst. verbraucht. 36.64 ccm 0.1-n. Thiosulfat-Lösung; gef. 20.49%, ber. 21.05% aktiven Sauerstoffs. — Die Elementaranalyse nach Rieche und Hitz gab viel schlechtere Resultate.

Das Isopropyl-hydroperoxyd hat einen bedeutend niedrigeren Dampfdruck als Äthyl- und Methyl-hydroperoxyd; es muß im Stickstoffstrom bei Zimmer-Temperatur verdampft werden.

0.1330 g Sbst.: 0.2136 g CO<sub>2</sub>, 0.1377 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 43.84, H 11.44; ber. C 47.33, H 10.60.

<sup>8)</sup> Baeyer, Villiger, B. 34, 737 [1901].

Der zu niedrige C-Wert spricht dafür, daß die Verbrennung (trotzdem vor ihrem Abschluß durch das Rohr  $\frac{1}{2}$  Stde. Luft hindurchgeleitet wurde) nicht zu Ende gegangen ist.

Dichte und Refraktion:  $d_4^{15} = 0.8989$ ,  $d_4^{21} = 0.8329$ ,  $d_4^{23} = 0.8927$ ;  $n_D^{23} = 1.3861$ ;  $MR_D = 20.01$ .

### Darstellung des *n*-Propyl-hydroperoxyds.

Das Di-*n*-propylsulfat wurde nach Bushong<sup>9)</sup> hergestellt und das *n*-Propyl-hydroperoxyd dann in derselben Weise, wie das Isopropyl-Derivat bereitet. Die Ausbeute betrug etwa 27% d. Th. Die wäßrigen Hydroperoxyd-Lösungen, wurden auf das Bariumsalz verarbeitet. Reines *n*-Propyl-hydroperoxyd haben wir nicht isolieren können; bei längerem Stehen der wäßrigen Lösungen zersetzt es sich unter Bildung von Propionaldehyd.

### Bariumsalze des *i*- und *n*-Propyl-hydroperoxyds.

Zwecks Herstellung dieser Salze setzt man zu den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Hydroperoxyde Bariumhydroxyd zu (10–15% weniger als die berechnete Menge). Die Lösungen werden unter Kohlensäure-Ausschluß filtriert und im Vakuum eingedampft. Die so erhaltenen krystallinischen Massen werden dann in wenig Wasser aufgelöst, filtriert und nochmals im Vakuum-Exsiccator eingedampft. Die Rückstände bestehen aus blättchenförmigen Krystallen, die bei längerem Stehen im Vakuum verwittern. Vor der Analyse wurden die Salze im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Trotz aller Maßnahmen zur Beseitigung der Kohlensäure aus der Luft (die Flüssigkeiten wurden in hermetisch verschlossenen Apparaten unter Durchleiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft unmittelbar in den Exsiccator filtriert) enthielten die Bariumsalze des *n*- und *i*-Propyl-hydroperoxyds doch Kohlensäure, die allem Anschein nach aus dem Bariumhydroxyd-Präparat (Kahlbaum), das eine gewisse Menge Carbonat enthielt, stammte. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte nach dem jodometrischen Verfahren, die des Kohlenstoffs durch Verbrennen nach Messinger. Beim Erwärmen, durch Schlag oder beim Verreiben im Mörser explodieren die Hydroperoxyd-Salze stark. Die wäßrigen Lösungen sind wenig beständig und zersetzen sich beim Stehen unter Bildung von Aceton (Probe mit Nitroprussid-natrium oder mit Nessler-schem Reagens) bzw. Propionaldehyd.

1) Ba-Salz des Isopropyl-hydroperoxyds. 0.1603, 0.1047, 0.0980 g Sbst.: 0.1152, 0.0752, 0.0705 g BaSO<sub>4</sub>; gef. 42.20, 42.26, 42.33 % Ba. — 0.0574, 0.1468, 0.1249 g Sbst. verbraucht. 3.66, 9.22, 8.26 ccm 0.1-n. Thiosulfat-Lösung; gef. 4.73, 5.02, 5.29 % aktiven O. — C-Bestimmung (nach Messinger): 0.1974, 0.3122 g Sbst.: 0.1075, 0.1850 g CO<sub>2</sub>; gef. 14.85, 14.74 % C.

2) Ba-Salz des *n*-Propyl-hydroperoxyds. 0.1418 g Sbst.: 0.1029 g BaSO<sub>4</sub>; gef. 42.70 % Ba. — 0.0802 g Sbst. verbraucht. 5.6 ccm 0.1-n. Thiosulfat-Lösung; gef. 5.59 % aktiven O; ber. für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.Ba.CO<sub>2</sub>H + 3H<sub>2</sub>O: 42.94 % Ba, 4.88 % aktiven O, 14.66 % C.

### Isopropyl- und *n*-Propyl-hydroperoxyd-terephthalsäure-ester.

Aus den Bariumsalzen des *i*- bzw. *n*-Propyl-hydroperoxyds und Terephthalsäure-chlorid wurden nach der Methode von Baeyer und Villiger<sup>10)</sup> die entsprechenden Peroxyd-ester erhalten. Das Isopropyl-derivat

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 212 [1909].

<sup>10)</sup> B. **34**, 736 [1901].

krystallisiert aus Benzol in großen Prismen, die beim Erwärmen oder durch Schlag verpuffen und bei 59° schmelzen. Dieser Ester entfärbt Indigo nur sehr langsam, scheidet aus KJ-Lösungen kein Jod ab und zerfällt beim langen Stehen in Gegenwart von angesäuertem Wasser in Aceton und Terephthalsäure; Spuren von Peroxydverbindungen ließen sich dabei nicht nachweisen.

0.1543 g Sbst.: 0.3386 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O. — Gef. 59.81% C, 6.63% H, ber. 59.55% C, 6.43% H.

Der *n*-Propyl-hydroperoxyd-ester krystallisiert schwer und zerfällt so rasch, daß keine Analyse durchführbar war.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

### 30. S. S. Medwedew und E. N. Alexejewa: Organische Peroxyde, II. Mitteil.: Über die Reaktion zwischen Benzoyl-hydroperoxyd bzw. Benzoylperoxyd und Triphenyl-methyl.

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Es wird fast allgemein angenommen, daß Acyl-hydroperoxyde eine größere Reaktionsfähigkeit aufweisen, als die entsprechenden Diacylperoxyde<sup>1</sup>), der Unterschied der beiden Typen der Peroxydverbindungen (ein- bzw. beiderseitig substituierte Wasserstoffperoxyde) liegt aber nicht nur in dem verschiedenen Grad ihrer Reaktionsfähigkeit, sondern auch in der verschiedenen Art und Richtung ihrer Oxydationswirkung. Sollten alle Oxydationsreaktionen der Acyl-hydroperoxyde auf die Abgabe eines Sauerstoffatoms der Peroxydgruppe, —O—O—, an die der Oxydation unterliegende Substanz hinauslaufen, so wären die Reaktionen der Diacylperoxyde mit der Spaltung der —O—O-Gruppe und der Anlagerung verschiedener Atome oder Radikale an symmetrische Teile des Peroxyd-Moleküls verbunden. Die Reaktionen der Diacylperoxyde, die bei relativ hohen Temperaturen verlaufen und sich ziemlich gut dem R-H-Schema<sup>2</sup>) einordnen lassen, sind mit der Zersetzung des Kohlenstoffskeletts (Abspaltung von CO<sub>2</sub>) verbunden.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen und des hohen Interesses für die Chemie der Peroxyde sind aber alle bisher bekannten Reaktionen wenig geeignet, die Unterschiede der Eigenschaften der —O—O-Gruppe in den Peroxyden und Hydroperoxyden erkennen zu lassen, denn diese Reaktionen wurden entweder unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt oder sind relativ kompliziert. Um ein vergleichendes Studium der Eigenschaften und des Verhaltens der Peroxydverbindungen beider Typen durchführen zu können, erschien es daher notwendig, eine Reaktion auszuwählen, die mit Peroxyden und Hydroperoxyden unter gleichen und (zwecks Eliminierung sekundärer Reaktionen, Umgruppierungen usw.) möglichst mäßigen Bedingungen vorgenommen werden konnte, und die zugleich einfach war.

Diesen Anforderungen schien die Reaktion der Peroxydverbindungen mit Hexaphenyl-äthan besonders gut zu entsprechen, und zwar aus folgenden Erwägungen: 1) Da das Hexaphenyl-äthan in Lösungen teilweise dissoziiert

<sup>1</sup>) Bacyer, Villiger, B. 33, 1574 [1900]; Freer, Novy, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 161, 188 [1902].

<sup>2</sup>) Gelissen, Hermans, B. 58, 285, 476, 479, 764, 765, 770, 984, 2396 [1925], 59, 63, 662 [1926].