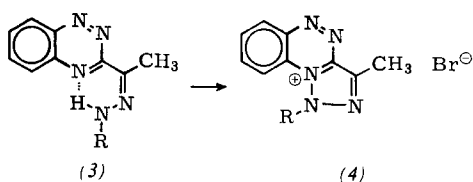


R	Fp [°C]	Ausb. [%]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Salz Fp [°C]	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Salz Fp [°C]
(2a), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	171	60	213	214
(2b), p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	163	92	206	212

Auch das Phenylhydrazon (3a) des 1,2,4-Benzotriazin-2-ylmethylketons<sup>[5]</sup> und das entsprechende p-Methoxyphenylhydrazon (3b), Fp = 151 °C, werden unter den oben genannten Bedingungen durch N-Bromsuccinimid zum 1-Phenyl-3-methyl-1,2,3-triazolo[5,1-c][1,2,4]benzotriazin-5-ium-bromid (4a) bzw. zum 1-p-Methoxyphenyl-Derivat (4b) cyclodehydriert. (4a) fällt als Tribromid aus, das man durch Kochen mit Äthanol/Äther (1:1) in das Monobromid überführt. Beide Verbindungen (4) bilden gut kristallisierende Tetrafluoroborate und Perchlorate.



R	Fp [°C]	Ausb. [%]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Salz Fp [°C]	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Salz Fp [°C]
(4a), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	183	30	212	217
(4b), p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	165	52	211	215

Eingegangen am 28. September 1965 [Z 71]

[1] 2. Mitteilung über neue heteroaromatische Azoliums Salze. — 1. Mitteilung: [3].

[2] R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 (1953).

[3] A. Messmer u. A. Gelléri, Angew. Chem. 77, 171 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 154 (1965).

[4] F. Sachs u. A. Röhmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3307 (1902).

[5] E. Bamberger u. J. Lorenzen, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3539 (1892).

## Synthese und Eigenschaften von Allylhydroperoxyd

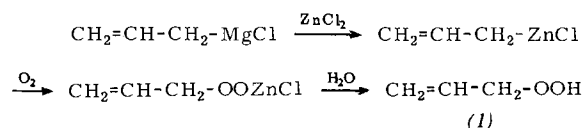
Von Dr. H. E. Seyfarth, J. Henkel † und Prof. Dr. A. Rieche

Institut für Technische Chemie der Universität Jena

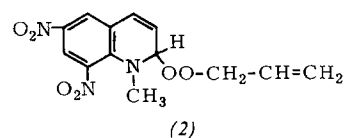
Durch Peroxygenierung von Allyl-zinkchlorid ist uns die Synthese präparativer Mengen Allylhydroperoxyd (1) gelungen. Kleinste Mengen von (1) wurden bereits von S. Dykstra und H. S. Mosher<sup>[1]</sup> aus Methansulfonsäureallylester und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewonnen und als sehr empfindliche Substanz beschrieben (Synthese unter Rotlicht).

Allyl-zinkchlorid ist aus Allyl-magnesiumchlorid mit ZnCl<sub>2</sub> in Äther zugänglich (Molverhältnis 1:1; 2 Std. bei 20 °C unter Argon-Atmosphäre rühren). Die 0,3 M Lösung wird bei -75 °C mit Sauerstoff gesättigt. Durch Hydrolyse mit 2 N HCl wird (1) in Freiheit gesetzt<sup>[2]</sup> (Rohausbeute 50 %); es befindet sich in der Ätherphase. Extraktion mit 2 N NaOH und destillative Entfernung des Äthers führen zu einem flüssigen Produkt, dessen Reinheit bis zu 98 % beträgt (bestimmt durch jodometrische Titration).

Reduktion von (1) mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> liefert quantitativ Allylalkohol. Mit 2-Äthoxy-1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydrochinolin, einem für Hydroperoxyde spezifischen Fällungsreagens<sup>[3]</sup>,



entsteht 2-Allylperoxy-1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydrochinolin (2), Fp = 101,5–103 °C, gelbe Nadeln.



(1) ist unter 0 °C beständig, aber auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar; in 2 N KOH und 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt bei 0 °C keine nennenswerte Zersetzung ein. Erhitzen eines Tropfens im Reagensglas über freier Flamme führt zur Detonation; Schlagempfindlichkeit ist erst nach Zumischen einiger Sandkörner zu verzeichnen. Addition von Brom ergibt 2,3-Dibrompropyl-1-hydroperoxyd (Lösungsmittel: Äther; Br<sub>2</sub> bei 15 °C zutropfen). Das isomere 1,3-Dibrompropyl-2-hydroperoxyd wurde kürzlich<sup>[4]</sup> durch gemeinsame Einwirkung von Sauerstoff und Brom auf Allylbromid erhalten. Auch die Addition von Chlor an (1) ist möglich.

(1) ist möglicherweise Zwischenprodukt der Oxygenierung von Propen zu Acrolein<sup>[5]</sup> oder Glycerin<sup>[6]</sup>. Dem entspricht, daß wir bei der thermischen Zersetzung von (1) Acrolein nachweisen konnten.

Eingegangen am 1. Oktober 1965 [Z 73]

[1] S. Dykstra u. H. S. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 79, 3474 (1957).

[2] Zur Hydrolyse der ätherischen Lösung von CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-OOZnCl wird in Analogie zu einer Vorschrift von H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2716 (1959), bei -40 °C mit 2 N HCl versetzt. Dabei kam es bei einem von mehreren Ansätzen zu einer Ätherexplosion. Zündursache war möglicherweise eine saure Zersetzung kristallin abgeschiedener zinkorganischer Peroxyverbindungen.

[3] A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, Chem. Ber. 92, 2239 (1959).

[4] A. Rieche, M. Schulz u. K. Kirschke, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 244 (1965).

[5] J. D. Mullen u. G. Skirrow, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 244, 312 (1958).

[6] G. Nettesheim, DBP. 1158951; Chem. Abstr. 60, 6747a (1964).