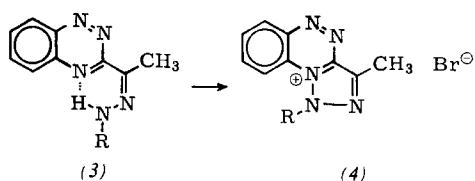


R	Fp [°C]	Ausb. [%]	BF_4^{\ominus} -Salz Fp [°C]	ClO_4^{\ominus} -Salz Fp [°C]
(2a), C_6H_5	171	60	213	214
(2b), $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	163	92	206	212

Auch das Phenylhydrazon (3a) des 1,2,4-Benzotriazin-2-ylmethylketons^[3] 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]benzotriazinium-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_4^{\ominus} -Salz Fp [°C]	ClO_4^{\ominus} -Salz Fp [°C]
(4a), C_6H_5	183	30	212	217
(4b), $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	165	52	211	215

Eingegangen am 28. September 1965 [Z 71]

- [1] 2. Mitteilung über neue heteroaromatische Azolumsalze. — 1. Mitteilung: [3].
- [2] R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 (1953).
- [3] A. Messmer u. A. Gellér, 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

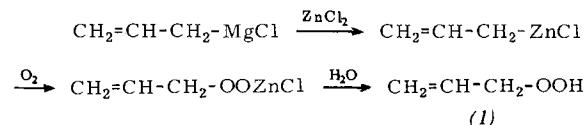
Von Dr. H. E. Seyfarth, J. Henkel † und Prof. Dr. A. Rieche

Institut für Technische Chemie der Universität Jena

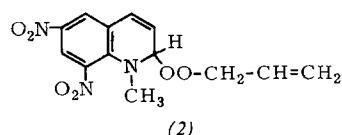
Durch Peroxygenierung von Allyl-zinkchlorid ist uns die Synthese präparativer Mengen Allylhydroperoxyd (1) gelungen. Kleinste Mengen von (1) wurden bereits von S. Dykstra und H. S. Mosher^[1] aus Methansulfonsäureallylester und H_2O_2 gewonnen und als sehr empfindliche Substanz beschrieben (Synthese unter Rotlicht).

Allyl-zinkchlorid ist aus Allyl-magnesiumchlorid mit ZnCl_2 in Äther zugänglich (Molverhältnis 1:1, 2 Std. bei 20 °C unter Argon-Atmosphäre röhren). Die 0,3 M Lösung wird bei -75 °C mit Sauerstoff gesättigt. Durch Hydrolyse mit 2 N HCl wird (1) in Freiheit gesetzt^[2] (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_2SO_3 liefert quantitativ Allylalkohol. Mit 2-Äthoxy-1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydrochinolin, einem für Hydroperoxyde spezifischen Fällungsreagens^[3],



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_2SO_4 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 Sandkörnchen zu verzeichnen. Addition von Brom ergibt 2,3-Dibrompropyl-1-hydroperoxyd (Lösungsmittel: Äther; Br₂ bei 15 °C zutropfen). Das isomere 1,3-Dibrom-propyl-2-hydroperoxyd wurde kürzlich^[4] 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^[5] oder Glycerin^[6]. 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 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OOZnCl}$ 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 Peroxydverbindungen.
- [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. Nettelesheim, DBP. 1158951; Chem. Abstr. 60, 6747a (1964).