

## Alkyl-quecksilberchloride und Zinnchlorür.

Äthyl-quecksilberchlorid reagiert mit Zinnchlorür nicht, auch nicht bei 15-stdg. Sieden. Bei Anwendung von Methyl-quecksilberchlorid kann man nur Quecksilber und keine zinn-organische Verbindung konstatieren.

So liefert die Reaktion von quecksilber-organischen Verbindungen mit Stannosalzen unter passenden Bedingungen eine bequeme Methode zur Darstellung von zinn-organischen Verbindungen. Ihre Verwendbarkeit zur Synthese der aromatischen Verbindungen mit Substituenten im Kern wurde durch mehrere vorläufige Versuche bewiesen. Dies soll das Thema einer späteren Mitteilung sein.

386. Alfred Rieche und Fritz Hitz:  
Über Barium-methylperoxyd (V. Mitteil. über Alkylperoxyde).

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

(Eingegangen am 11. September 1930.)

Um das einfachste Alkylperoxyd, das Methyl-hydroperoxyd,  $\text{CH}_3\text{.OO.H}$  zu gewinnen, ließen Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> auf verdünntes Hydroperoxyd Dimethylsulfat und Alkali einwirken. Nach dem Ansäuern und Destillieren erhielten sie als Destillat eine verdünnte Lösung von Methyl-hydroperoxyd. Beim vorsichtigen Eindunsten dieser Lösung nach Zusatz von Bariumhydroxyd hinterblieb ein salzartiger Rückstand, der bei dem Versuch, ihn zu trocknen, mit großer Gewalt detonierte. Die Versuche wurden wegen ihrer Gefährlichkeit abgebrochen.

Das Methyl-hydroperoxyd wurde dann später von Rieche und Hitz<sup>2)</sup> rein dargestellt und erwies sich als eine in reinem Zustande beständige, aber sehr explosive Verbindung. In einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Methyl-hydroperoxyds löst sich krystallisiertes Bariumhydroxyd leicht auf. Diese Lösung ist recht zersetzlich. Beim Erwärmen zerfällt sie unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Bariumformiat und Methylalkohol. Der Mechanismus dieser eigenartigen Zerfalls-Reaktion wurde bereits aufgeklärt<sup>2)</sup>. Aber auch beim vorsichtigen Eindunsten einer Auflösung von Bariumhydroxyd in verd. Methyl-hydroperoxyd im Vakuum bei 30° hinterblieb nur Bariumformiat. Auf diese Weise ließ sich das Bariumsalz des Methyl-hydroperoxyds also nicht gewinnen.

Man kann das Barium-methylperoxyd,  $\text{Ba(OO.CH}_3)_2$ , jedoch rein erhalten, wenn man eine Auflösung von reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd in etwa 30-proz. Methyl-hydroperoxyd mit Alkohol versetzt. Dabei ist auf sorgfältigen Ausschluß der Kohlensäure der Luft zu achten. Das Salz krystallisiert dann beim Abkühlen mit Eis in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen aus. Es kann abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen werden. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Keinesfalls darf man das Salz ganz vom anhaftenden Alkohol befreien; denn es ist in trockenem Zustande von einer ganz ungeheuren

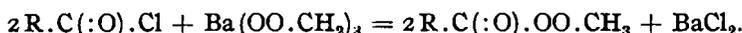
<sup>1)</sup> B. 34, 738 [1901].

<sup>2)</sup> B. 62, 2458 [1929].

Explosivität. Gegen Reibung, Stoß, Druck und Wärme ist es außerordentlich empfindlich und in seinem Verhalten dem Silberazid an die Seite zu stellen. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man ein paar Körnchen des alkohol-feuchten Salzes auf Filtrierpapier trocknet und mit dem Spatel preßt oder reibt. Hierbei und auch beim schwachen Erwärmen auf dem Spatel über der Flamme detoniert es mit scharfem Knall. Dabei ist ein kräftiger Rückstoß zu spüren. Wird das Barium-methylperoxyd nicht sofort in alkohol-feuchtem Zustande weiter verarbeitet, so ist es durch Lösen in Wasser möglichst gleich zu vernichten.

#### Persäure-methylester.

Das Barium-methylperoxyd kann zur Einführung des  $\text{CH}_3\text{.OO-}$  Restes in andere Moleküle dienen und verhält sich hierin wie das Barium-äthylperoxyd. So reagiert es mit Säure-chloriden unter Bildung von Persäure-methylestern:



Diese Ester sind aber äußerst leicht wieder verseifbar, wobei sie nicht in Alkohol und Persäure, sondern in Säure und Methyl-hydroperoxyd zerfallen.

Rein wurde bisher nur der Terephthaldipersäure-dimethylester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO.OO.CH}_3)_2^{1,4}$ , erhalten, eine in schönen langen Nadeln krystallisierende, ziemlich beständige Verbindung von nur geringer Explosivität.

### Beschreibung der Versuche.

#### Barium-methylperoxyd.

Zu einer 30–50-proz. wäßrigen Lösung von Methyl-hydroperoxyd fügt man reines, krystallisiertes Bariumhydroxyd im Überschuß. In kohlen säure-freier Atmosphäre wird dann vom ungelösten Bariumhydroxyd abfiltriert. Unter Eiskühlung wird das Filtrat mit Alkohol versetzt, bis das Barium-methylperoxyd in glänzenden Blättchen ausfällt. Danach saugt man schnell ab und wäscht mit Alkohol nach.

#### Methylester der Terephthaldipersäure.

2 g alkohol-feuchtes Barium-methylperoxyd werden in etwa 15 ccm Wasser gelöst. Ferner löst man in 20 g Benzol 1 g Terephthalylchlorid. Die beiden Lösungen werden dann durch kräftiges Schütteln oder schnelles Rühren 2 Stdn. möglichst innig miteinander in Berührung gebracht. Man filtriert nun vom Bariumcarbonat und terephthalsäurem Barium ab und trennt die Benzol-Schicht von der wäßrigen Lösung im Scheidetrichter. Die Benzol-Lösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen im Vakuum den rohen Ester, welcher mehrmals aus wenig Benzol umkrystallisiert wird; Schmp.  $125^0$ . Der Terephthaldipersäure-dimethylester ist leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

Er kann bei einiger Vorsicht und geringer Einwaage, mit viel Kupferoxyd gemischt, ziemlich gefahrlos wie üblich verbrannt werden.

0.089 g Sbst.: 0.1735 g  $\text{CO}_2$ , 0.0402 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Ber. C 53.10, H 4.45. Gef. C 53.18, H 5.05.