

## Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

3. Februar.

28. S. S. Medwedew und E. N. Alexejewa: Über Diisopropylsulfat und Benzyl-*p*-toluolsulfonat.

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Bei den Arbeiten über die Synthese von Alkylperoxyden und -hydroperoxyden mittels Alkylierung von Wasserstoffperoxyd mußten wir uns mit der Herstellung von Diisopropylsulfat und Benzyl-*p*-toluolsulfonat befassen. Da unsere Beobachtungen von den Literatur-Angaben etwas abweichen, halten wir es für nicht überflüssig, hier unsere Resultate mitzuteilen.

Zur Herstellung von Diisopropylsulfat, dessen Bildung bei der Absorption von Propylen mit Schwefelsäure schon von Berthelot beobachtet wurde, bedient sich Bushong<sup>1)</sup> der Reaktion zwischen Natriumisopropylat und Sulfurylchlorid. Es war aber weder ihm selbst, noch Bert<sup>2)</sup>, der sein Verfahren verbesserte, gelungen, ein reines Produkt herzustellen. Bushong weist darauf hin, daß der von ihm erhaltene Ester bei der Destillation unter verminderterem Druck sich völlig zersetzt, während Bert das Diisopropylsulfat als eine äußerst unbeständige Substanz beschreibt und keine Analysendaten anführt.

Wir konnten feststellen, daß die Unbeständigkeit des Diisopropylsulfats mit der Gegenwart ganz geringer Spuren von Mineralsäuren zusammenhängt. In reinem Zustand ist es dagegen durchaus beständig und kann unter verminderterem Druck ohne merkliche Zersetzung quantitativ destilliert werden. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Chlorcalcium bleibt es während 9 Tagen unverändert. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Diisopropylsulfats gegenüber den Säuren müssen bei seiner Herstellung nicht molekulare Mengen, wie von L. Bert angegeben ist, genommen werden, sondern ein gewisser Überschuß des Alkoholats gegenüber dem Sulfurylchlorid, und die erhaltene Äther-Lösung muß mehrere Male, bis die Reaktionen auf Cl und SO<sub>4</sub> ausbleiben, mit Natronlauge gewaschen werden. Die Ausbeute an auf diese Weise erhaltenem Reinprodukt ist höher als bei dem Verfahren von Bert.

Nach dem Abschluß unserer Arbeit erschien die Mitteilung von Levaillant<sup>3)</sup> über die Herstellung von Diisopropylsulfat durch Einwirkung von Isopropylalkohol auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in CCl<sub>4</sub>. Auf die bedeutende Beständigkeit des reinen Diisopropylsulfats weist auch Levaillant hin.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 212 [1903].<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1252.<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 261.

Der Benzylester der *p*-Toluol-sulfonsäure zeigt ebenfalls eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Säuren. Schon Gilman und Beaber<sup>4)</sup>, die diese Verbindung zuerst erhalten haben, wiesen auf ihre außerordentlich geringe Beständigkeit hin. Nach den Angaben dieser Forscher kann der Ester nur eine sehr kurze Zeit existieren und muß sofort in Reaktion gebracht werden. Eine Analyse durchzuführen, gelang ihnen nicht. Das Benzyl-*p*-toluolsulfonat, das wir nach dem Verfahren von Gilman und Beaber hergestellt haben, erwies sich indes als sehr beständig. Nach der Reinigung durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther bleibt es beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator über Chlorcalcium wenigstens während einer Woche unverändert. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure zersetzt sich der Ester aber nach 15—20 Min. — unter dem Einfluß der geringen Menge Schwefelsäure, die im Exsiccator-Raum als Dampf vorhanden ist — völlig.

### Beschreibung der Versuche.

#### Di-*i*-propyl- und Di-*n*-propylsulfat.

Die Darstellung der Ester wurde folgendermaßen ausgeführt: 38 g Natrium wurden in heißem Xylool geschüttelt; das fein gepulverte Metall wurde mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Zu dem Natriumstaub wurden 200—300 ccm Äther hinzugegeben und diesem Gemisch im Laufe von 3 bis 4 Stdn. die Lösung des getrockneten Isopropylalkohols in absol. Äther allmählich zugesetzt. Das vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützte Reaktionsgemisch wurde während 12 Stdn. erhitzt und hiernach auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt; alsdann wurde vorsichtig unter starkem Umrühren tropfenweise eine abgekühlte Lösung von Sulfurylchlorid in absol. Äther hinzugesetzt. Die Temperatur des Gemisches darf dabei nicht über  $-10^{\circ}$  steigen. Nach der Zugabe der letzten Portionen Sulfurylchlorid wurde mit Eiswasser zersetzt, die Äther-Schicht abgetrennt und mehrmals bis zum völligen Verschwinden der Reaktion auf Cl' und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit 3-proz. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Der Äther-Extrakt wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter verminderter Druck destilliert. Sdp. 94°. Ausbeute 25% d. Th.

0.1947, 0.1993 g Sbst.: 0.2808, 0.2879 g CO<sub>2</sub>, 0.1312, 0.1369 g H<sub>2</sub>O. — 0.2950, 0.1670, 0.1494 g Sbst.: 0.3795, 0.2160, 0.1939 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 39.53, H 7.74, S 17.59.  
Gef. ., 39.35, 39.41, ., 7.72, 7.69, ., 17.66, 17.76.

Der Di-*n*-propylester der Schwefelsäure wurde auf analoge Weise hergestellt; Ausbeute 50% d. Th.

#### Benzyl-*p*-toluolsulfonat

stellten wir nach Gilman und Beaber (l. c.) her. Die erhaltene krystall. Masse wurde in Benzol aufgelöst und mit Petroläther ausgefällt. Farblose Krystalle, die durch Alkalilösungen nicht zersetzt werden. Schmp. 58° (Gilman, Beaber: 55°). Bleibt beim Stehen im Exsiccator über CaCl<sub>2</sub> länger

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 522 [1925].

als 1 Woche unverändert, verwandelt sich aber im Exsiccator über  $H_2SO_4$  nach 15—20 Min. in eine dicke, braune Flüssigkeit mit Benzin-Geruch.

0.1807, 0.1373 g Sbst.: 0.4237, 0.3218 g  $CO_2$ , 0.0857, 0.0650 g  $H_2O$ . — 0.2203 g Sbst.: 0.2010 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{14}O_3S$ . 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 Villicher<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 bedienen uns zu diesem Zwecke der folgenden Reaktionen: 1) doppelter Umtausch zwischen Alkylhaloïden und Natrium- oder Barium-peroxyd, 2) Alkylierung des Wasserstoffperoxyds mit Alkyl-p-toluolsulfonaten, 3) Herstellung von Estern des Benzoyl-hydroperoxyds durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf das Natriumsalz des Benzoyl-hydroperoxyds oder durch Zersetzung 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].