

195. Wilhelm Treibs und Günther Pellmann: Über Peroxyäther, I. Mittel.: Synthesen von Peroxyden aus Hydroperoxyden und Cyclo- alkenen bzw. Hydroaromaten

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig]
(Eingegangen am 21. Juni 1954)

Während Alkylhydroperoxyde bei der katalytischen Zersetzung mit Co^{II} -Salzen symmetrische Dialkyl-peroxyde geben, setzen sie sich i. Ggw. von Cycloalkenen und Hydroaromaten bei der gleichen Behandlung zu gemischten Dialkyl-peroxyden um.

1940 erhielt der eine von uns sowohl bei der unkatalysierten wie bei der katalysierten Sauerstoffbehandlung des Tetrahydro-acenaphthens, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, ein sehr beständiges kristallisiertes Peroxyd, das Bis-tetrahydroacenaphthenyl-peroxyd, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13})_2\text{O}_2$, das wohl das erste durch Autoxydation eines Kohlenwasserstoffs dargestellte Dialkylperoxyd sein dürfte. Bekanntlich geben andere Hydroaromate wie Tetralin bei der Sauerstoffbehandlung genau so wie Paraffine mit tertiären C-Atomen und Olefine Hydroperoxyde. Peroxyde werden durch Sauerstoffeinwirkung auf Radikale wie Triphenylmethyl und präparativ aus Gemischen von Hydroperoxyden und Alkoholen durch Wasserentzug erhalten¹⁾.

Dieses Peroxyd aus Tetrahydro-acenaphthen bildete den Ausgangspunkt einer Arbeit über die etwaige Entstehung von Peroxyden aus Hydroperoxyden unter den Bedingungen der Autoxydation, da es entweder aus Peroxy-Radikalen und einem Kohlenwasserstoff oder aus molekularem Sauerstoff und 2 Alkyl-Radikalen – analog der Bildung von Triphenylmethyl-peroxyd aus 2 Triphenylmethyl und Sauerstoff – entstanden sein konnte. Wir untersuchten daher die Einwirkung katalytisch zerfallender Hydroperoxyde – vor allem von *tert.* Cumyl-hydroperoxyd – auf Cycloalkene und Hydroaromate. Später erhielten wir Kenntnis von 2 Arbeiten von M. S. Kharasch²⁾ und von A. F. Bickel und E. C. Kooyman³⁾, die ähnliche Probleme bearbeiteten. Kharasch stellte am *tert.* Butyl-hydroperoxyd fest, daß bei katalytischer Zersetzung mit Co^{II} -Salzen über Co^{III} -Salze Peroxy-Radikale entstehen, die auf zugesetztes Octen-(1), Butadien und Cyclohexen unter Bildung entsprechender gemischter Peroxyde einwirken. Bickel und Kooyman untersuchten die Inhibitorwirkung von Phenolen, indem sie durch Einwirkung von Co-naphthenat auf Hydroperoxyde Alkylperoxy-Radikale erzeugten und diese auf Phenole einwirken ließen. Es entstanden gemischte Peroxyde nach folgender Gleichung:



In der Reihe der Cycloalkene erhielten wir aus Cumyl-hydroperoxyd und Cyclopenten in Gegenwart von Spuren von Co^{II} -Stearat in 42-proz. Ausbeute

¹⁾ Z. B. M. S. Kharasch u. Mitarbb., J. org. Chemistry **16**, 1458 [1951].

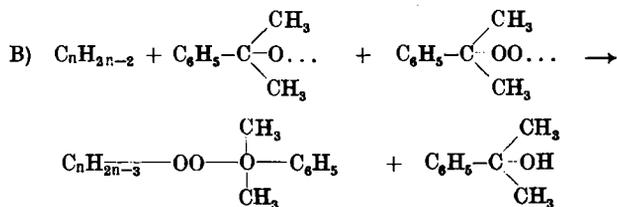
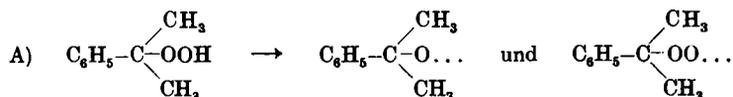
²⁾ J. org. Chemistry **16**, 1554 [1951] u. **18**, 322 [1953].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 3211.

das Cyclopentenyl-cumyl-peroxyd (I), analog aus Cyclohexen 26% Cyclohexenyl-cumyl-peroxyd (II) und aus Cyclohepten 10% Cycloheptenyl-cumyl-peroxyd (III).

Die Doppelbindung der drei Peroxyde addiert Brom und läßt sich mittels Adams-Katalysators hydrieren. Die Konstitution der Peroxyde I bis III wurde durch reduktive Spaltung ihrer Hydrierungsprodukte mittels Natriums und Alkohols zu Dimethyl-phenyl-carbinol und dem entsprechenden gesättigten cyclischen Alkohol (Cyclo-pentanol, -hexanol, -heptanol) erhärtet.

Die Peroxyde I bis III dürften aus Oxy- und Peroxy-Radikalen der katalytischen Zersetzung von Cumyl-hydroperoxyd nach folgendem vereinfachten Schema entstehen:



I: $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ = Cyclopentenyl

II: $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ = Cyclohexenyl

III: $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ = Cycloheptenyl

Das Dimethyl-phenyl-carbinol (Oxycumol) wurde stets als Zwischenfraktion nach dem unveränderten Cycloalken als Vorlauf erhalten. Daneben konnte die Entstehung von Cycloalkenonen über die Semicarbazone festgestellt werden.

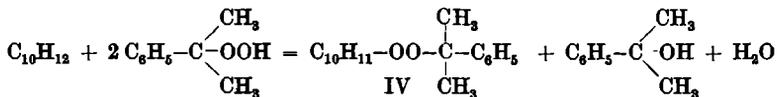
Die gemischten Peroxyde I bis III sind farblose, ölige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, die in gutem Vakuum unter geringer, mit steigendem Mol.-Gew. zunehmender Zersetzung destillieren. Bei höherer Temperatur zerfallen sie teilweise in das entsprechende α,β -ungesättigte Keton und in α -Oxy-cumol. Die physikalischen Konstanten der Peroxyde I bis III sind in der Tafel angegeben:

	Sdp./2 Torr	d_4^{20}	n_D^{20}
Cyclopentenyl-cumyl-peroxyd (I)	112–113	1.0195	1.5196
Cyclohexenyl-cumyl-peroxyd (II)	118–119	1.009	1.5154
Cycloheptenyl-cumyl-peroxyd (III)	123–125	1.004	1.5142

Da sich Cycloolefine und Hydroaromate bei Oxydations-Reaktionen oftmals gleichartig verhalten, z.B. beide bei der mittels Pervanadinsäure katalysierten H_2O_2 -Oxydation⁴⁾ Ketone, bei der Autoxydation Hydroperoxyde geben, so war auch bei der Einwirkung zerfallender Hydroperoxyde auf

⁴⁾ Z. B. W. Treibs u. Mitarbb., Chem. Ber. 86, 616 [1953].

Hydroaromate die Bildung gemischter Peroxyde wahrscheinlich. Aus Cumyl-hydroperoxyd und Tetralin erhielten wir in Gegenwart von wenig Co^{II} -Stearat erwartungsgemäß das viscose Tetralyl-cumyl-peroxyd (IV) in 42-proz. Ausbeute neben viel Dimethyl-phenyl-carbinol (Oxycumol) und wenig α -Tetralon. Auch hier findet sich die Hälfte des Cumyl-hydroperoxydes im Peroxyd IV, die andere Hälfte im Dimethyl-phenyl-carbinol nach folgender Reaktionsgleichung:



Das Peroxyd zersetzte sich beim Erhitzen sehr heftig und konnte auch in gutem Vakuum nicht destilliert werden. Bei zu schnellem Abschalten des Vakuums nach beendeter Destillation des Vorlaufs erfolgte explosionsartiger Zerfall. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde es erwartungsgemäß in Oxycumol und α -Tetralol gespalten. Diese Verbindung wurde nach H. Hock und S. Lang⁵⁾ in 1.2-Dialin übergeführt, das als kristallisiertes Dibromid vom Schmp. 70–71° charakterisiert wurde. Analog wurde aus Cumyl-hydroperoxyd und Hydrinden in einer Ausbeute von 46 % das viscose Indanyl-cumyl-peroxyd dargestellt.

Wurden Hydroperoxyde ohne olefinische oder hydroaromatische Radikalacceptoren mit Spuren von Co^{II} -Salzen bei 80° behandelt, so entstanden neben anderen Zersetzungsprodukten die entsprechenden symmetrischen Alkyl-peroxyde. Aus Cumyl-hydroperoxyd wurden in siedendem Benzol 38 % an krist. Bis-cumyl-peroxyd neben Sauerstoff, Kohlendioxyd, Dimethylphenyl-carbinol, α -Methyl-styrol und Acetophenon, aus Tetralin-hydroperoxyd 26 % krist. Bis-[α -tetralyl]-peroxyd erhalten. Zunächst dürften Alkyl- und Peroxy-Radikale entstehen, die sich zu Peroxyden zusammenlagern, oder es wird zuerst Oxycumol bzw. α -Tetralol gebildet, die mit den Hydroperoxyden unter Wasserabspaltung in die Peroxyde übergehen. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ließ sich Dicumyl-peroxyd in Cumol, Bis-[α -tetralyl]-peroxyd in α -Tetralol spalten.

Über das Bis-tetrahydroacenaphthenyl-peroxyd wird in Kürze berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentenyl-cumyl-peroxyd (I): Als Katalysatoren der Hydroperoxyd-Zersetzung wurden Co^{II} -Stearat oder -Linolat verwandt.

Das reine Cumyl-hydroperoxyd wurde aus einem 80-proz. Präparat (Buna-Schkoppau) durch fraktionierte Vak.-Destillation gewonnen, und siedete bei 84–85°/2 Torr; d_4^{20} 1.062, n_D^{20} 1.5248.

In einem Dreihalskolben von 250 ccm mit Einleitungsrohr ließ man zur Mischung von 20 g Cumyl-hydroperoxyd und 70 g Cyclopenten im Stickstoffstrom 2 ccm einer 18-proz. Benzol-Lösung von Co^{II} -Stearat (entspr. 30 mg Kobalt) eintropfen, wobei Er-

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 316 [1942].

wärmung bis auf 40° eintrat. Nach 5stdg. Erwärmen auf 45° im Thermostaten unter Stickstoff wurde der Rückstand unter Stickstoff bei 2 Torr fraktioniert, wobei zwei Hauptfraktionen erhalten wurden:

- 1) 63–68° (10 g) Dimethyl-phenyl-carbinol
- 2) 112–113° (12 g) Cyclopentenyl-cumyl-peroxyd (Konstanten siehe Tafel)
 $C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 76.55 H 8.31

Hydrierung: 22 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Peroxyd I in 100 ccm Alkohol absorbierten beim Schütteln in der Ente mit 0.15 g Platinoxyd (Adams) in 1 Sde. 1.86 l (fast 1 Mol) Wasserstoff.

Reduktive Spaltung: Zur filtrierten Lösung des hydrierten Ansatzes, mit 200 ccm absol. Alkohol verdünnt, wurden anteilweise 25 g Natrium gegeben. Durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation des Destillates wurden Cyclopentanol und Dimethyl-phenyl-carbinol als Spaltprodukte festgestellt.

Cyclohexenyl-cumyl-peroxyd (II): 20 g Cumyl-hydroperoxyd, 70 g Cyclohexen und 2 ccm Katalysator-Lösung wurden, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt. Durch Destillation bei 2 Torr wurden neben Dimethyl-phenyl-carbinol 8 g Cyclohexenyl-cumyl-peroxyd (II) vom Sdp. 118–119° erhalten (Konstanten s. in der Tafel). Das Peroxyd nahm je Mol. bei der Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff auf. Die reduktive Spaltung von 23 g des Hydrierungsproduktes gab nach der fraktionierten Destillation 5 g Cyclohexanol und 4 g Dimethyl-phenyl-carbinol.

Cycloheptenyl-cumyl-peroxyd (III): Aus 10 g Cumyl-hydroperoxyd, 30 g Cyclohepten und 1 ccm Katalysator wurden, wie oben beschrieben, neben Dimethyl-phenyl-carbinol 2.5 g Cycloheptenyl-cumyl-peroxyd (III) erhalten (Konstanten s. in der Tafel). Durch Hydrierung und Natriumreduktion konnte III in Cycloheptanol und Dimethyl-phenyl-carbinol gespalten werden.

Tetraalyl-cumyl-peroxyd (IV): Wie oben beschrieben, wurden 38 g Cumyl-hydroperoxyd mit 100 ccm Tetralin i. Ggw. von 3 ccm 10-proz. Co^{II} -Stearat-Lösung umgesetzt. Durch fraktionierte Vak.-Destillation wurde neben 14 g Dimethyl-phenyl-carbinol und 1.5 g α -Tetralon (Semicarbazon Schmp. 216°) als Rückstand (30 g) das Peroxyd IV erhalten, das sich bereits bei 120–130° sehr heftig zersetzte und auch bei sehr gutem Vak. nicht destilliert werden konnte; d_4^{20} 1.084, n_D^{20} 1.5675.

$C_{19}H_{22}O_2$ (282.4) Ber. C 80.82 H 7.85 Gef. C 80.55 H 7.44

Aus 48 g Peroxyd IV in 650 ccm absol. Alkohol und 55 g Natrium wurden nach Abddestillieren des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation 13.5 g Dimethyl-phenyl-carbinol (Sdp. 62–66°, d_4^{20} 1.017, n_D^{20} 1.5300) und 11 g α -Tetralol (Sdp. 102–105°, d_4^{20} 1.089, n_D^{20} 1.5654) erhalten. Das α -Tetralol wurde durch Überführung in das 1.2-Dialin und dessen Dibromid charakterisiert und zum α -Tetralon oxydiert, das Dimethyl-phenyl-carbinol nach S. Danilow⁶⁾ durch Wasserabspaltung mittels Oxalsäure in α -Methyl-styrol übergeführt.

Indanyl-cumyl-peroxyd: Wie bei IV beschrieben, wurden 38 g Cumyl-hydroperoxyd und 100 g Hydrinden i. Ggw. von 3 ccm Co^{II} -Stearat-Lösung umgesetzt. Neben Dimethyl-phenyl-carbinol, das bis 100° Außentemperatur bei 2 Torr abdestilliert wurde, verblieben als ziemlich viscoser Rückstand von schwach aromatischem Geruch 31 g Indanyl-cumyl-peroxyd; d_4^{20} 1.083, n_D^{20} 1.5610. Eine kleine Probe zersetzte sich bei 120° stürmisch. Da eine Reinigung durch Destillation nicht möglich war, wurde keine befriedigende Analyse erhalten.

$C_{30}H_{20}O_2$ (268.4) Ber. C 80.55 H 7.51 Gef. C 79.77 H 7.40

Bis-cumyl-peroxyd: 38 g Cumyl-hydroperoxyd wurden in 200 ccm Benzol i. Ggw. von 3 ccm 18-proz. Co^{II} -Stearat-Lösung unter Stickstoff 8 Stdn. auf 80° erwärmt. Der bei der Destillation i. Vak. bei 2 Torr bis 95° verbleibende Rückstand kristallisierte in Eis-Kochsalz-Mischung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurden

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1051 [1927].

12 g (= 35% d.Th.) an farblosen, beständigen Nadeln vom Schmp. 40° erhalten. Eine kleine Probe zersetzte sich beim Erhitzen heftig.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 80.08 H 7.93

Bis-[α -tetralyl]-peroxyd: 30 g Tetralin-hydroperoxyd wurden in 300 g Tetralin i. Ggw. von 3 cem 18-proz. Co^{II} -Stearat-Lösung 8 Stdn. unter Stickstoff auf 80° erhitzt. Tetralin, Tetralol, Tetralon und Dialin wurden bei 1 Torr möglichst weitgehend abdestilliert. Der erstarrte Rückstand (Bis-[α -tetralyl]-peroxyd) schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122–124° unter geringer Zersetzung (6 g = 26% d.Th.).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.48 H 7.18

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde aus dem Bis-[α -tetralyl]-peroxyd α -Tetralol erhalten, das durch Wasserabspaltung zum 1.2-Dialin und Überführung in dessen Dibromid charakterisiert wurde.

196. Walter Otting und Helmuth Kainer: Ultrarotspektren freier Stickstoffradikale

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 23. Juni 1954)

Es werden die Ultrarotspektren 10 verschiedener Stickstoffradikale mit denen ähnlich gebauter Moleküle verglichen. Spektrale Gesetzmäßigkeiten werden erörtert.

Während über das optische Verhalten freier Radikale im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich sehr zahlreiche Erfahrungen vorliegen¹⁾ und in einigen Fällen auch Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Elektronensprungspektren erkannt sind²⁾, wurden Ultrarotspektren dieser Verbindungen bisher nur vereinzelt vermessen. Von den untersuchten Substanzen sei das Triphenylmethyl erwähnt, dessen UR-Absorptionskurve G. Karagounis³⁾ gemessen hat.

Wir untersuchten die Ultrarotspektren von 10 verschiedenartigen Stickstoffradikalen und verglichen sie mit denen ähnlich gebauter Moleküle, um an Hand spektraler Übergänge Gesetzmäßigkeiten aufzufinden.

Die Substanzen wurden mit Kaliumbromid verrieben und i. Vak. mit einem Druck von 9000 kg/qcm zu Scheiben gepreßt, deren Spektren mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 im Bereich von 2–15.5 μ aufgenommen wurden. Da manche Substanzgemische mit Kaliumbromid sehr hygroskopisch sind, können Wasserbanden vor allem bei 2.95 μ auftreten, die nicht der Substanz zugeordnet werden dürfen.

Radikalsalze von tertiären und sekundären aromatischen Aminen

Salzartige Verbindungen mit Stickstoffatomen, die Elektronenseptette tragen, sind von E. Weitz⁴⁾ entdeckt und Aminiumsalze genannt worden. Hierzu

¹⁾ G. N. Lewis, D. Lipkin u. Th. T. Magel, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1579 [1944].

²⁾ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1985 [1944].

³⁾ Helv. chim. Acta **34**, 994 [1951].

⁴⁾ E. Weitz u. H. W. Schwechten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 [1926].