

218. Heinrich Hock und Heinz Kropf: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XX. Mitteil.¹⁾: Methylierte Hydroperoxyde und sonstige Derivate

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]
(Eingegangen am 20. Juli 1955)

Es werden die Bedingungen aufgezeigt, unter denen sich organische Hydroperoxyde auch mit Diazomethan methylieren lassen; gleichzeitig wird der Reaktionsmechanismus erörtert. Einige bislang unbekannte Derivate des α -Cumyl-hydroperoxyds werden hergestellt und der Zerfall von Benzoyl- α -cumyl-peroxyd im einzelnen untersucht und diskutiert.

Für die Alkylierung organischer Hydroperoxyde, die vielfach durch Autoxydation von Kohlenwasserstoffen besonders leicht zugänglich wurden, verfügt man im wesentlichen über die folgenden Methoden: Methylierung des Hydroperoxyds mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali²⁾, ferner Umsetzung des Kaliumsalzes des Hydroperoxyds mit Alkylhalogeniden³⁾ oder Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure⁴⁾.

Auf Grund des alkalischen Reaktionsmediums bzw. der Verwendung der Kaliumsalze sind diese Arbeitsweisen jedoch bei den alkaliempfindlichen primären und sekundären Hydroperoxyden nicht oder nur begrenzt anwendbar. Erst eine bereits früher beschriebene Modifizierung der ersten Methode⁵⁾ führt in diesen Fällen zum Ziel, wobei jedoch auch Nebenprodukte entstehen.

Frühere Methylierungsversuche mit Diazomethan in Äther verliefen erfolglos⁵⁾. In Analogie zur Methylierung der wesentlich schwächer sauren Alkohole in Kohlenwasserstoff-Lösung⁶⁾ ersetzten wir daher auch hier den Äther durch andere Lösungsmittel, wobei das Diazomethan gasförmig in die Hydroperoxyd-Lösung eingeleitet wurde. Die Ergebnisse systematischer Versuche mit α -Cumyl-hydroperoxyd zeigt Tafel 1.

Das α -Cumyl-hydroperoxyd wurde also in allen untersuchten Lösungsmitteln, ausgenommen Äther, methyliert, wobei jedoch die Ausbeuten an (dem bisher unbekanntem) Methyl- α -cumyl-peroxyd, das auch durch Umsetzung von Natrium- α -cumyl-peroxyd mit Dimethylsulfat erhalten wurde, stark schwanken. Am günstigsten waren Cyclohexan und auch Petroläther, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe, in denen daher noch einige weitere Hydroperoxyde methyliert wurden (s. Tafel 2).

¹⁾ XIX. Mitteil.: H. Hock u. M. Siebert, Chem. Ber. 87, 554 [1954].

²⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3387 [1900].

³⁾ F. H. Dickey u. E. R. Bell, Amer. Pat. 2403709; C. 1947 I, 263; G. M. Coppinger u. T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 73, 1789 [1951].

⁴⁾ N. A. Milas u. L. H. Perry, J. Amer. chem. Soc. 68, 1938 [1946]; A. Rieche, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 218 [1929]; W. Bockemüller u. L. Pfeuffer, Liebigs Ann. Chem. 537, 178 [1939].

⁵⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 300 [1942].

⁶⁾ H. Meerwein, Th. Bersin u. W. Burneleit, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1006 [1926].

Tafel 1. Methylierung von α -Cumyl-hydroperoxyd mit Diazomethan in verschiedenen Lösungsmitteln

α -Cumyl-hydroperoxyd: 7.6 g, entspr. 50 mMol; Lösungsmittel: 100 ccm; Diazomethan: aus 100 mMol *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfamid; Temperatur: 15°; Einleitungsdauer: 1 Stde.

Lösungsmittel	Entfärbungs- dauer (Min.)	nicht umges. Hydroperoxyd (% d. Th.)	erhaltenes Methylprodukt (% d. Th.)
Cyclohexan	30	18.7	77.1
Petroläther (Sdp. 30–50°) ...	30	32.8	65.4
Benzol	180	51.4	44.9
Tetrachlorkohlenstoff	120	43.4	55.1
Chloroform	300	63.2	34.9
Aceton	300	57.4	39.4
Essigester	300	65.5	33.7
Methanol	0	68.7	27.7
Äther	60 Stdn.	99.8	0

Tafel 2. Methylierung von Hydroperoxyden mit Diazomethan in gesättigten Kohlenwasserstoffen

Hydroperoxyd	Lösungsmittel	Hydroperoxyd (% d. Th.)	Methylprodukt (% d. Th.)
Äthylbenzol- α -hydroperoxyd	Petroläther	27.9	66.1
Tetralyl-(1)-hydroperoxyd .	Cyclohexan/Benzol*)	30.0	66.3
Äthylhydroperoxyd	Benzin (Sd p. 80–100°)	54.3	45.7

*) Der Zusatz von Benzol erfolgte wegen der schlechten Löslichkeit von Tetralylhydroperoxyd in Cyclohexan.

Auch hier wurden in zwei Fällen ähnlich gute Ausbeuten wie oben erhalten. Bei den Werten für Äthylhydroperoxyd ist indessen zu berücksichtigen, daß es nicht in reiner Form, sondern als etwa 65-proz. Produkt vorlag und sich das anwesende Äthanol offenbar störend auswirkt.

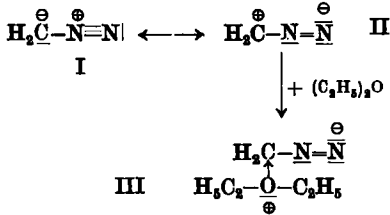
Wenn auch, insgesamt gesehen, nur etwa die gleichen Ausbeuten wie bei den eingangs erwähnten Methoden erhalten wurden, so ist die Methylierung mit Diazomethan doch insofern vorzuziehen, als sie weit weniger Sorgfalt erfordert, da keine Nebenprodukte entstehen, sondern lediglich nicht umgesetztes Hydroperoxyd zurückerhalten wird.

In Anlehnung an H. Meerwein⁶⁾ wäre das Mißlingen der Reaktion in Äther auf eine Ätherat-Bildung des Hydroperoxyds zurückzuführen, die als solche wohl durchaus stattfindet. Es entspricht dies der Annahme einer „basischen, neutralisierenden Wirkung des Äthers“. Da jedoch stark saure Verbindungen bevorzugt Ätherate bilden⁷⁾ und trotzdem in ätherischer Lösung methyliert werden können, kann ein derartiger Zusammenhang ganz allgemein nicht bestehen.

Die Hinderung der Reaktion dürfte vielmehr auf eine Anlagerung von Äther an Diazomethan (I–III) zurückzuführen sein, wobei die Ausbildung der Reak-

⁷⁾ Vergl. u. a. B. Eistert, „Chemismus und Konstitution“, I, 227, F. Enke Verlag, Stuttgart 1948.

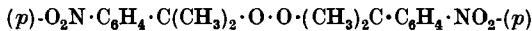
tionsstruktur I blockiert wird. Die Acidität der zu methylierenden Verbindung beeinflusst dann die Reaktion insofern, als der Anlagerungskomplex III in saurem Medium zerstört wird bzw. nicht zur Ausbildung kommt.



Auf die Bildung analoger Komplexe mit anderen Verbindungen, die freie Elektronenpaare besitzen, kann man deutlich aus den in Tafel 1 angeführten Ergebnissen schließen, wobei für Benzol das Vorliegen einer polaren Grenzstruktur anzunehmen ist. Und letztlich ist auch der nicht vollständige Verlauf der Reaktion in gesättigten Kohlenwasserstoffen auf ein entsprechendes Verhalten der der Äthergruppe ähnlichen Gruppierung C—O—O—C der entstandenen Dialkylperoxyde zurückzuführen.

Entgegen obigen Ergebnissen gelang es uns nicht, α -Cumyl-hydroperoxyd mit Diazoessigester in Nonan zur Reaktion zu bringen, selbst nicht bei Temperaturen bis zu 100°. Wir erhielten das Hydroperoxyd und den Ester unverändert zurück bzw. fand beim Zusatz von Borfluorid (zur Verstärkung der Acidität des Hydroperoxyds) die bekannte Säurespaltung⁸⁾ statt.

Von Derivaten des α -Cumyl-hydroperoxyds war bislang nur das Di- α -cumyl-peroxyd bekannt⁹⁾. Nach M. S. Kharasch wird dieses Peroxyd von Salpetersäure nicht angegriffen. Wir fanden, daß mit konz. Salpetersäure ($d = 1.52$) fast explosionsartige Zersetzung eintritt. Die Nitrierung gelang jedoch in Eisessig/Acetanhydrid in 29-proz. Ausbeute. Erhalten wurde ein Bis-[nitro-cumyl]-peroxyd, das, in Analogie zur Nitrierung des Bis-[triphenylmethyl]-peroxyds zum 4-Nitroderivat durch M. Gomberg¹⁰⁾, als das bislang unbekannte Bis-[4-nitro- α -cumyl]-peroxyd (IV) anzusprechen ist.



IV

Daß übrigens auch ein nitrierter Kohlenwasserstoff unter gewissen Bedingungen zum Hydroperoxyd autoxydiert werden kann, konnten wir erstmals beim p -Nitrocumol zeigen, das kristallisiertes p -Nitrocumyl- α -hydroperoxyd vom Schmp. 41° liefert, worauf wir in anderem Zusammenhang noch zurückkommen.

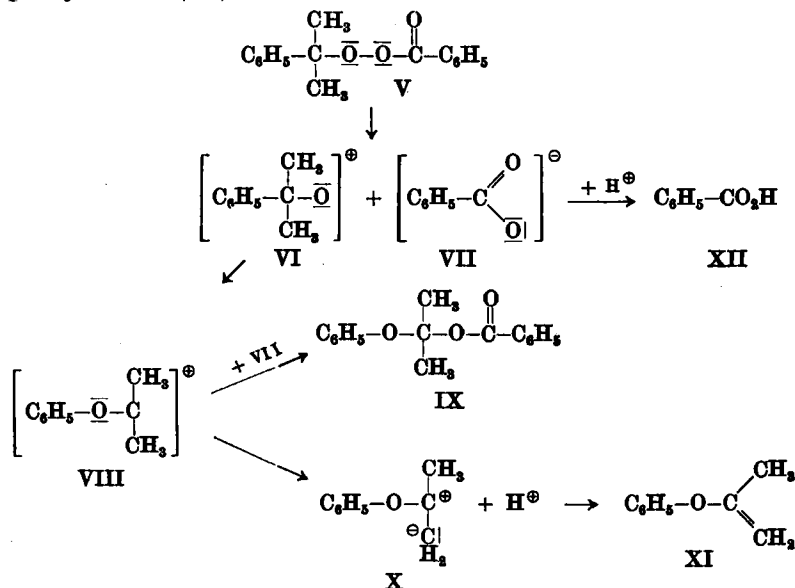
Das ebenfalls noch unbekannte Benzoyl- α -cumyl-peroxyd (V) (Schmp. 45°) wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes des Hydroperoxyds mit Benzoylchlorid erhalten. Beim Aufbewahren zersetzt es sich unter weitgehender Verflüssigung zu Isopropenyl-phenyl-äther (XI), Benzoesäure (XII) und dem Benzoat des Aceton-phenylhalbacetals (IX), sowie Spuren von Phenol und Benzoesäure-phenylester. Die Reaktion ist den Umlagerungen der Ester von

⁸⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 257 [1944].

⁹⁾ M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 15, 753 [1950].

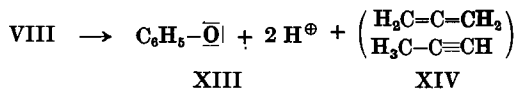
¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3154 [1900].

Triphenylmethyl-hydroperoxyd¹¹⁾, Dekalin-hydroperoxyd¹²⁾ und Hydrindan-hydroperoxyd¹³⁾ analog und erklärt sich zwanglos durch die starke Polarisation der O—O-Bindung¹⁴⁾, die im Grenzzustand zu den Ionen VI und VII führt. Das Oxeniumion VI lagert sich in bekannter Weise in das Carbeniumion VIII um, dessen Stabilisierung allerdings nicht nur durch Einlagerung des Benzoatons (VII) zum Halbacetalester IX erfolgt, sondern überwiegend durch Abspaltung eines Protons, wodurch die polare Grenzstruktur X des Isopropenylphenyl-äthers (XI) entsteht.



Die Analogie zur Säurespaltung des α -Cumyl-hydroperoxyds⁸⁾ ist offensichtlich. Allerdings ist hierbei das zu erwartende Phenylhalbacetal des Acetons nicht faßbar, sondern spaltet sich sofort in Phenol und Aceton. Die Polarisation der O—O-Bindung erfolgt durch Anlagerung eines Protons¹⁵⁾.

Demgegenüber erhielten wir bei der thermischen Zersetzung des Benzoylcumyl-peroxyds, die sehr heftig bei Temperaturen oberhalb 90° stattfindet, nur Benzoesäure und Phenol. Wir nehmen daher an, daß die Stabilisierung von VIII durch Abspaltung eines Phenolations (XIII) und zweier Protonen erfolgt, wobei, neben den gefundenen Produkten (Benzoesäure und Phenol), Allen bzw. Methylacetylen (XIV) entstehen sollte. Indessen wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht untersucht.



¹¹⁾ H. Wieland u. J. Maier, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1205 [1931].

¹²⁾ R. Criegee, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 722 [1944].

¹³⁾ R. Criegee u. H. Zogel, Chem. Ber. 84, 215 [1951].

¹⁴⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1947].

¹⁵⁾ M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 15, 748 [1950].

Beschreibung der Versuche

Herstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

α -Cumyl-hydroperoxyd, Äthylbenzol- α -hydroperoxyd und Tetralyl-(1)-hydroperoxyd wurden durch Autoxydation der betr. Kohlenwasserstoffe gewonnen und wie üblich gereinigt.

α -Cumyl-hydroperoxyd: $n_D^{20} = 1.52422$, Sdp._{0.05} 45°.

Äthylbenzol- α -hydroperoxyd: $n_D^{20} = 1.52693$, Sdp._{0.05} 45°.

Tetralyl-(1)-hydroperoxyd: Schmp. 55.5°.

Äthyl-hydroperoxyd wurde aus Perhydrol durch Äthylierung mit Diäthylsulfat in der Modifikation nach W. Eggersglüss¹⁶⁾ hergestellt. Das Peroxyd hatte auf Grund der jodometrischen Titration einen Reinheitsgrad von 65%.

Di- α -cumyl-peroxyd wurde nach M. S. Kharasch⁹⁾ aus α -Cumyl-hydroperoxyd und Dimethyl-phenyl-carbinol hergestellt. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 38.5°.

Natrium- α -cumyl-peroxyd wurde durch Ausfällen aus einer Lösung von Cumyl-hydroperoxyd in Petroläther mit 25-proz. Natronlauge hergestellt. Das Produkt hatte einen Peroxydgehalt von 50.0 Gew.-%.

Diazomethan wurde aus *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfamid durch Zersetzung mit Natriumglykolat¹⁷⁾ hergestellt. Der Diazomethan-Stickstoff-Strom wurde zunächst durch eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Kühlfalle, sodann in die wassergekühlte Hydroperoxyd-Lösung geleitet.

Methyl- α -cumyl-peroxyd

a) mit Diazomethan: In die Lösung von 7.6 g Cumyl-hydroperoxyd in je 100 ccm der in Tafel 1 genannten Lösungsmittel wurde Diazomethan aus 21.5 g *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfamid eingeleitet. Anschließend wurde bis zur Entfärbung stehengelassen, das Lösungsmittel verdunstet, der Rückstand in 250 ccm Petroläther aufgenommen und das nicht umgesetzte Hydroperoxyd mit 25-proz. Natronlauge gefällt. Das abgesaugte und mit Petroläther gewaschene Natriumsalz wurde im 100-ccm-Meßkolben in Eisessig gelöst und in einem aliquoten Anteil der Peroxydgehalt ermittelt. Vom Filtrat wurde die wäßrige Schicht abgetrennt, die Petroläther-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Petroläther abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert; Sdp. des Methyl- α -cumyl-peroxyds 38°/0.2 Torr.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.24 H 8.49 Gef. C 72.14 H 8.38 Mol.-Gew. 168 (Dioxan)
 $d_4^{20} = 0.98513$; $n_D^{20} = 1.49865$

R_D Peroxyd Gef. 49.511

R_D Kohlenwasserstoff Gef. 45.310

R_D -O-O- Gef. 4.201

b) mit Dimethylsulfat: 25 g Natrium-cumyl-peroxyd, entspr. 12.5 g Hydroperoxyd, wurden in 100 ccm Benzol aufgeschlämmt und bei 40° unter mechanischem Rühren im Verlauf 1 Stde. mit 10.5 g Dimethylsulfat versetzt. Anschließend wurde 30 Min. auf 50° erhitzt, sodann unter Zufügen von 25 ccm 2*n*-NaOH weitere 30 Min. Nach dem Abkühlen wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung des Natriummethylsulfats zugesetzt, die Schichten getrennt und, nach Trocknen mit Natriumsulfat, das Benzol verdunstet. Anschließend wurde das Methyl- α -cumyl-peroxyd bei 38°/0.2 Torr destilliert. Ausb. 9.7 g (71.0% d.Th.).

Das Peroxyd reagiert mit Kaliumjodid/Eisessig und Eisen(II)-rhodanid.

Methyl- α -phenyläthyl-peroxyd (s. Tafel 2): In die Lösung von 10 g Hydroperoxyd in 250 ccm Petroläther wurde Diazomethan aus 30 g Nitroverbindung

¹⁶⁾ Monographien zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn. Nr. 61, S. 78.

¹⁷⁾ Th. J. de Boer u. H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 229 [1954].

eingeleitet. Die Anarbeitung erfolgte wie oben. Sdp. des Methyl- α -phenyläthylperoxyds 53°/1.5 Torr.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.10 H 7.88 Gef. C 71.11 H 7.82 Mol.-Gew. 155 (Dioxan)
 $d_4^{20} = 1.00861$; $n_D^{20} = 1.50400$

R_D Peroxyd	Gef. 44.679
R_D Kohlenwasserstoff	Gef. 40.390
R_D —O—O—	Gef. 4.289

Methyl- α -tetralyl-peroxyd (s. Tafel 2): In die Lösung von 10 g Hydroperoxyd in 250 ccm Cyclohexan und 50 ccm Benzol wurde Diazomethan aus 30 g Nitrosoverbindung eingeleitet. Nach Beendigung wurde erst das Lösungsmittel abdestilliert und sodann der Rückstand bei 73°/0.4 Torr destilliert. Ausb. 7.2 g Methyl- α -tetralylperoxyd, $n_D^{20} = 1.53567$.

Als Rückstand verblieben 3.0 g Tetralyl-(1)-hydroperoxyd, die nach längerem Aufbewahren kristallisierten; Schmp. und Misch-Schmp. 56°.

Methyl-äthyl-peroxyd (s. Tafel 2): 5.85 g Äthylhydroperoxyd, die nach der Titration 3.77 g Hydroperoxyd enthielten, wurden im 250-ccm-Meßkolben in Benzin (Sdp. 80–100°) gelöst und Diazomethan aus 30 g Nitrosoverbindung eingeleitet. Nach Beendigung wurde in einen 500-ccm-Meßkolben übergespült und der Peroxydgehalt ermittelt.

Die Titration mit Kaliumjodid/Eisessig ergab den ursprünglichen Peroxydgehalt, Verluste durch Verdampfen waren also nicht entstanden. Die Bestimmung mit Bleitetraacetat¹⁸⁾ ergab 2.045 g Hydroperoxyd, entspr. 54.3% des eingesetzten, d. h. 45.7% waren zu Methyl-äthyl-peroxyd umgesetzt.

Bis-[4-nitro- α -cumyl]-peroxyd (IV): 5 g Dicumylperoxyd wurden in einem Gemisch aus 20 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und mechanischem Rühren tropfenweise mit 5 ccm Salpetersäure ($d = 1.52$) versetzt. Nach 5stdg. Rühren wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 158° (Zers.). Ausb. 2.4 g (28.8% d.Th.) Bis-[4-nitro-cumyl]-peroxyd.

$C_{18}H_{20}O_6N_2$ (360.4) Ber. C 59.99 H 5.59 Gef. C 60.10 H 5.77 Mol.-Gew. 364 (Dioxan)

Beim Eingießen des Filtrats in Wasser fiel ein Gemisch aus nicht umgesetztem Dicumylperoxyd und wenig Nitroderivat aus.

Benzoyl- α -cumylperoxyd: 150 g Natrium- α -cumylperoxyd, entspr. 75 g Hydroperoxyd, wurden in 400 ccm Äther aufgeschlämmt, unter mechanischem Rühren im Verlauf von 2.5 Stdn. bei 40° mit 70 g Benzoylchlorid versetzt und weitere 2 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach Zusatz von 25 ccm 2*n* NaOH wurde weitere 30 Min. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung des Natriumchlorids zugegeben, die Schichten getrennt und, nach Trocknen mit Natriumsulfat, der Äther verdunstet. Erhalten wurden 105 g Rohprodukt (82.9% d.Th.); Schmp. 45° (aus Essigester).

$C_{16}H_{16}O_3$ (256.3) Ber. C 74.96 H 6.30 Gef. C 75.04 H 6.37 Mol.-Gew. 250.5 (Dioxan)

Das Peroxyd reagiert mit Eisen(II)-rhodanid, jedoch nicht mit Kaliumjodid/Eisessig.

Zersetzung von Benzoyl- α -cumylperoxyd (V): 44 g V wurden mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr stehengelassen. Nach 2 Tagen war weitgehende Verflüssigung eingetreten, nach 10 Tagen wurde das Reaktionsprodukt destilliert.

Frakt. 1, Sdp.₁₅ 60°, 15.5 g, Frakt. 2, Sdp._{0.9} 55°, 3.5 g, Rückstand 24.0 g.

Frakt. 1 wurde durch Ausschütteln mit 0.05 *n* NaOH von Phenol befreit und in der wäßrigen Phase dasselbe mit 0.23% ermittelt. Die organische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp. des Isopropenyl-phenyl-äthers (XI) 55°/10 Torr.

$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.48 H 7.51 Mol.-Gew. 127 (Benzol)

¹⁸⁾ W. Eggersglüss, Monographien zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn. Nr. 61, S. 62.

Bestimmung als Vinyläther nach S. Siggia und R. L. Edsberg¹⁹): Einwaage 205.4 mg, Verbrauch 0.1*n*Jod 15.05 ccm (98.5% d.Th.). Der Äther wurde ferner mit Hydroxylamin-hydrochlorid hydrolysiert und das entstandene Aceton titrimetrisch ermittelt²⁰):

Einwaage 209.7 mg, Verbrauch 0.5*n*HCl 3.05 ccm (97.3% d.Th.).

Frakt. 2

C₁₆H₁₆O₃ (256.3) Ber. C 74.96 H 6.30 Gef. C 74.95 H 6.43 Mol.-Gew. 215 (Benzol)²¹)

Die Konstitution als Benzoat des Aceton-phenylhalbacetals (IX) wurde durch saure Hydrolyse in 0.1*n*H₂SO₄ sichergestellt. Benzoesäure wurde acidimetrisch, Phenol bromometrisch und Aceton mit Hydroxylamin-hydrochlorid bestimmt.

Einwaage 245.5 mg	Benzoesäure	Ber. 116.8 mg	Gef. 115.5 mg
	Phenol	Ber. 89.9 mg	Gef. 89.0 mg
	Aceton	Ber. 55.5 mg	Gef. 55.5 mg

Rückstand: Der Rückstand bestand im wesentlichen aus Benzoesäure. Da er jedoch noch Halbacetalester enthielt (Phenolgeruch), wurde er sauer hydrolysiert und Benzoesäure und Phenol durch Wasserdampfdestillation nach vorheriger Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung getrennt. Im Rückstand wurde die Benzoesäure gefällt und abfiltriert. Die in Lösung verbliebene Menge wurde berücksichtigt. Aus dem Destillat wurde Phenol isoliert und bromometrisch bestimmt. Daneben wurden Spuren von Benzoesäure-phenylester (Schmp. 69°) erhalten.

Einwaage 5.00 g, Benzoesäure 4.05 g, Phenol 0.587 g.

Der gesamte Rückstand enthielt hiernach 15.79 g Benzoesäure sowie 6.69 g Halbacetalester, dessen Gesamtmenge also (s. oben) 10.2 g betrug.

Insgesamt wurden zurückerhalten:

Bezogen auf den Benzoylrest 99.4% des Eingesetzten, bezogen auf den Phenylrest 91.4% des Eingesetzten.

Thermische Zersetzung von Benzoyl- α -cumyl-peroxyd (V): 25 g V wurden im Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler trocken erhitzt. Bei etwa 90° trat sehr heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wurde bei 78°/11 Torr destilliert. Als Destillat wurden 8.5 g Phenol, entspr. 85% d.Th., erhalten, Schmp. und Misch-Schmp. 40°. Als Rückstand verblieben 11.9 g Benzoesäure, entspr. 100% d.Th.; Schmp. und Misch-Schmp. 120°.

¹⁹) Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **20**, 762 [1948]; vergl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie II, S. 426, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

²⁰) Vergl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie II, S. 428, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953; R. S. Stillman u. R. M. Ried, Z. analyt. Chem. **97**, 50 [1934].

²¹) Der niedrige Wert des Mol.-Gew. ist wohl auf teilweise Hydrolyse bei der Bestimmung zurückzuführen, was infolge der dazu notwendigen geringen Wassermenge (etwa 1.5 mg) durchaus möglich erscheint.