

Acetoacet-m-nitroanilid: Eine Lösung von 4.7 g (0.015 Mole) *Cu-Acetoessigester* und 4 g (2·0.015 Mole) *m-Nitroanilin* in 75ccm Xylol und 3 Tropfen Pyridin wurde 3 Stdn. am absteigenden Kühler auf 135–140° erhitzt. Das abdestillierende Xylol-Alkohol-Gemisch (150ccm) wurde durch Zutropfen von Xylol, das auch 3 Tropfen Pyridin enthielt, ständig ergänzt. *Cu-Acetoacet-m-nitroanilid* entstand mit einer Ausbeute von 5.5 g (75% d.Th.). Es wurde durch Schütteln mit 50ccm 2*n* H₂SO₄ und 50ccm Äther zerlegt in CuSO₄ und *Acetoacet-m-nitroanilid*, welches beim Eindampfen des mit MgCO₃ getrockneten Ätherextrakts in gelben Nadeln hinterblieb. Umkristallisation aus Alkohol/Wasser ergab die reine, hellgelbe Verbindung mit einer Ausb. von 4 g (62% d.Th.), bezogen auf *m-Nitroanilin*. FeCl₃-Reaktion (in Alkohol): braun. Schmp. 120–121°.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sprechen wir Herrn R. MARTIN, Leipzig, vom Institut für Organische Chemie, unseren besonderen Dank aus²⁴⁾.

ARTHUR SIMON, BARBARA JENTZSCH und ILSE MENZEL

UNTERSUCHUNGEN AM CUMYLHYDROPEROXYD HINSICHTLICH EXPLOSIONSVERHALTEN UND RAMAN-SPEKTRUM

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen
Hochschule Dresden

(Eingegangen am 1. Februar 1957)

Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Cumylhydroperoxyd wurde in Substanz und in Mischung mit Cumol auf seine Stabilität gegen mechanische Einwirkungen und Initialzündung untersucht. Für Mischungen von Cumylhydroperoxyd mit Luft oder Sauerstoff wurden die Explosionsgrenzen bestimmt und dazu der Dampfdruck von Cumol und Cumylhydroperoxyd. Des weiteren wurden die Raman-Spektren von Cumylhydroperoxyd, seinen Alkalisalzen und von deuteriertem Cumylhydroperoxyd aufgenommen. — Das Cumylhydroperoxyd zeigt gegenüber Cumol zusätzliche Frequenzen bei 3395 cm⁻¹ und 877 cm⁻¹, welche die OH- und OO-Valenzschwingungen der Hydroperoxydgruppe darstellen. R-OO-Valenz- und Deformations-schwingungen sind ebenfalls zu erkennen. — Weitgehende Deuterierung der Hydroperoxydgruppe mittels schweren Wassers bringt eine Verschiebung der Frequenz 3395 auf 2510 cm⁻¹, wie zu erwarten. In allen drei untersuchten Alkalisalzen des Cumylhydroperoxyds ist eine Verschiebung der OO-Valenzschwingung von 877 auf 883 cm⁻¹ zu beobachten.

Das Cumylhydroperoxyd — in dieser Arbeit künftig mit Cup. bezeichnet — wird seit einigen Jahren in der Industrie als Katalysator bei Polymerisationsreaktionen verwendet; es ist außerdem Zwischenprodukt bei dem neuen, immer größeren Umfang gewinnenden Darstellungsverfahren für Phenol und Aceton aus Cumol.

²⁴⁾ *Ann. b. d. Korr.*: Die während der Drucklegung an einer Reihe der untersuchten Verbindungen im Wellenlängenbereich von 2 μ bis 15 μ erhaltenen *Infrarotspektren*, für deren Aufnahme wir Herrn DR. GEPPERT, Leipzig, von den Wissenschaftlichen Instituten der Chemischen Industrie, zu Dank verpflichtet sind, bestätigen unsere auf Grund der Stabilitätsmessungen entwickelten Vorstellungen.

Die besondere Beständigkeit dieses organischen Peroxyds in Verbindung mit seiner katalytischen Wirksamkeit bei der obenerwähnten Reaktion waren der Anlaß, diese Verbindung bezüglich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften näher zu studieren.

UNTERSUCHUNG DES EXPLOSIONSVERHALTENS

Nach den entsprechenden Vorschriften¹⁾ wurden die flüssigen Proben von 100-proz. Cup., Mischungen von Cup. mit Cumol und reines Cumol auf *Reibungsempfindlichkeit* (im Mörser) und *Schlagempfindlichkeit* (Fallhammerapparat 750 g und 25 cm Fallhöhe und Schlagen mit dem Hammer) geprüft und gefunden, daß sie unempfindlich sind. Bei der Prüfung auf *Schnelligkeit* und *Hefigkeit* des Abbrennens waren nur dann Explosionserscheinungen zu beobachten, wenn man halbgefüllte und noch Luft einschließende Glaskügelchen auf das erhitzte Kupferblech brachte; beim Auftropfen auf ein glühendes Eisenblech wie bei den Versuchen auf Cu-Blech war dagegen nur ein Abbrennen unter Zersetzung zu beobachten. Beim Erwärmen auf 350° trat lebhaftere Verpuffung des gebildeten Dampf-Luftgemisches ein. Gesteigert wurde diese, wenn die Kugeln in Sauerstoffatmosphäre gefüllt waren. Die 15- und 71.5-proz. Lösungen reagierten heftiger als reines Cumylhydroperoxyd, so daß man annehmen kann, daß bei den Gemischen das Peroxyd mit dem Lösungsmittel reagiert. Jeder Versuch mit jeder der vier Proben wurde viermal hintereinander mit dem gleichen Erfolg wiederholt.

Auch bei einer mehrstündigen Erhitzung von Cumol und Cup. im Bombenrohr auf 125° und 140° konnten nur Braunfärbung und Zersetzung, aber keine Explosion festgestellt werden.

Die Prüfung auf Sprengkraft durch Initialzündung wurde mittels der TRAUZLSchen Bleiblockprobe¹⁾ ausgeführt. Die Ausbauchungen betragen bei 5 g Einwaage nur 2 ccm mehr als beim blinden Versuch, bewegten sich also in den Fehlergrenzen. Nur bei 100-proz. Cup. wurde bei gleicher Einwaage die stärkere Ausbauchung von 11 ccm gemessen.

Tab. 1. Explosionsgrenzen für Gemische von Cumol oder Cumylhydroperoxyd mit Luft oder Sauerstoff

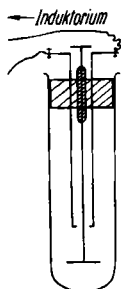
		Spezif. Gewicht	Explosionsgrenzen (in Vol. %)		Temp. °
			untere	obere	
Cumol	in Luft	0.8620	2.82	18.26	75
	in O ₂		1.93	23.26	
15% Cumylhydroperoxyd + 85% Cumol	in Luft	0.8955	2.56	21.74	85—90
	in O ₂		1.60	23.01	
71.5% Cumylhydroperoxyd + 28.5% Cumol	in Luft	1.0283	5.03	22.73	130—135
	in O ₂		3.16	25.90	
Cumylhydroperoxyd	in Luft	1.053	6.05	27.1	130—135
	in O ₂		2.71	ca. 29	

Der *Explosionsbereich*, d. h. die untere und die obere Explosionsgrenze, wurde in Anlehnung an R. SCHARF bestimmt²⁾ (Abbild. 1). Es gibt nur einen relativ beschränkt-

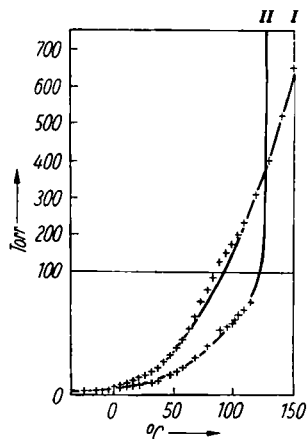
¹⁾ BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden III, 1267, J. Springer, Berlin, 1932.

²⁾ Z. physik. chem. Unterricht 49, 78 [1936].

ten Explosionsbereich, dessen untere Grenze durch Luftüberschuß und Gasmangel (mageres Gemisch), dessen obere Grenze durch Überschuß an brennbarem Gas und Luftmangel (fettes Gemisch) bedingt wird. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1. Für die Berechnung der Mischungsverhältnisse war die Kenntnis des Dampfdruckes von Cumol und Cumylhydroperoxyd bei verschiedenen Temperaturen erforderlich. Die Dampfdruckkurven wurden deshalb tensioudiometrisch er-



Abbild. 1. Gefäß zur Bestimmung der Zündgrenzen mit Rührer und Funkenstrecke



Abbild. 2. Dampfdruckkurven von Cumol (I) und Cumylhydroperoxyd (II)

mittelt (Abbild. 2). Die *tensioudiometrische Dampfdruckmessung* ergab, daß Cup. ziemlich schwer verdampft. Ab 125° trat eine allmähliche Zersetzung ein; im Heizmikroskop³⁾ beobachteten wir diese erst bei 135° unter Gasentwicklung.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Aufnahmen wurden mit dem GH-Spektrographen von Steinheil und zum größten Teil in einer im Institut entwickelten Sechsfach-Raman-Kammer mit Hochdruckbrennern gemacht^{4,5,6)}. Durch Anwendung von Zusatzfiltern auf Kupfertetrammin-sulfatbasis in einer Schichtdicke von 5mm konnte der Untergrund erfolgreich herabgedrückt werden. Die Zusatzfilter ließen das Quecksilbertriplett zu rund 45% durchtreten und absorbierten weitgehend die kontinuierliche Strahlung. Das violette Licht wurde durch eine gesättigte Natriumnitritlösung in einer Schichtdicke von 19mm absorbiert. Gelegentlich wurde die Zeißsche Einfachkammer benutzt, um die Linien in der Nähe des blauen Triplets besser vermessen zu können. Die Spektren – auf Fluorapid- und z.T. Raman-Platten der Agfa-Wolven aufgenommen – wurden wie üblich vermessen und photometriert. Die gefundenen Frequenzen zeigt Tab. 2. Cumol^{7,8)} wurde zum Vergleich mit aufgenommen, ebenso Dimethylphenylcarbinol, Phenylisopropylen und Phenylisopropyläther, doch wird aus Raumersparnis auf die Wiedergabe dieser Spektren verzichtet und auf die Diplomarbeit B. JENTZSCH, Dresden 1953, verwiesen. Das Salz des Natriums steht in der Frequenztafel für alle übrigen Salze, da diese gleiche Spektren lieferten.

³⁾ Verwendet wurde ein Modell nach M. BOËTIUS der Fa. Küstner, Nachf., Dresden.

⁴⁾ D. JENTZSCH, Dissertat., Dresden 1952.

⁵⁾ A. SIMON und D. JENTZSCH, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 193 [1951].

⁶⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN und E. STEGER, Z. physik. Chem. **205**, 190 [1956].

⁷⁾ L. KAHOVEC und A. W. REITZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. II b **145**, 1043 [1936].

⁸⁾ U. R. FENSKE, W. G. BRAUN, R. V. WIEGAND, D. QUIGGE, R. H. MCCORNICK und D. H. RANK, Analytic. Chem. **19**, 700 [1947].

Tab. 2. Gemessene Frequenzwerte mit geschätzten Intensitäten

Messung	Cumul Lit.	Cumylhydro- peroxyd	schweres Cumylhydro- peroxyd	Na-Cumylhydro- peroxyd, gelöst in H ₂ O
140 (10d)	140 (6.0)	141 (10d)	---	---
289 (0)	190 (0)	---	---	---
312 (4d)	310 (4.1)	305 (2d)	305 (2sd)	309 (1/2d)
344 (1)	---	338 (3b)	338 (3b)	335 (0)
		371 (2b)	367 (3b)	373 (0)
398 (1)	395 (0.008)	397 (0)	398 (0)	392 (0)
407 (1)?	---	405 (1/2)?	409 (0)?	405 (0)?
436 (1)	437 (0)	437 (0)	436 (0)	433 (0)
460 (4d)	460 (3.9)	460 (1/2)	458 (1)	459 (0)
483 (0)	---	477 (2)	475 (1)	478 (0)
---	---	552 (2)	551 (4)	553 (1)
562 (3)	564 (3.4)	563 (0)	---	---
580 (1)	---	580 (3)	581 (4)	586 (2d)
594 (0)	---	596 (0)	---	---
620 (6)	621 (4.8)	618 (6)	618 (8)	619 (4)
654 (0)	---	651 (1/2)	657 (1d)	652 (1)
682 (1)	680 (0.021)	680 (0)	---	678 (2)
715 (0)	---	714 (8)	716 (12sb)	715 (3d)
740 (8)	741 (5.6)	743 (0)	---	739 (0)
761 (2)	760 (3.0)	762 (2)	763 (2)	763 (1/2)
796 (0)	791 (2.3)	793 (1)	795 (0)	---
808 (0)	---	806 (1)	804 (2d)	807 (1)
839 (2)	839 (3.4)	838 (2)	835 (3)	840 (1)
---	---	877 (6sd)	878 (8sb)	883 (4d)
890 (4)	891 (3.9)	---	---	---
902 (4)	902 (3.9)	905 (1)	913 (3)	908 (1)
920 (0)	923 (0)	923 (2)	925 (3)	919 (1/2)
943 (3)	942 (3.7)	945 (1/2)	944 (3d)	937 (2d)
952 (2)	955 (3.4)	958 (1/2)	---	957 (1/2)
971 (0)	---	968 (1/2)	967 (0)	973 (1/2)
---	989 (0)	---	---	---
1001 (15)	1002 (6.9)	1001 (15)	999 (15sb)	1002 (8)
1028 (8)	1029 (5.6)	1030 (8)	1032 (8)	1031 (6)
1082 (2)	1082 (3.5)	1074 (2)	1077 (2)	1072 (1/2)
1106 (3)	1113 (3.9)	1107 (4)	1109 (6)	1108 (3d)
1156 (4)	1156 (4.4)	1157 (4)	1157 (6)	1158 (3d)
1183 (3)	1182 (4.2)	1184 (4d)	1186 (4d)	1193 (2b)
---	---	1201 (3d)	1206 (6sd)	---
1213 (6)	1213 (5.3)	---	---	1208 (1/2)
---	---	1270 (3d)	1270 (4d)	1272 (1d)
1281 (1)	1288 (4.2)	1291 (0)	1298 (0d)	1285 (1)
1308 (3b)	1306 (4.6)	1307 (0)	---	1306 (0)
1359 (1)	1355 (0)	1356 (0)	1357 (0)	1358 (1/2)
1385 (1)	1382 (0.009)	1385 (0)	1387 (2sd)	1388 (1/2d)
1407 (1)	---	1406 (0)	1406 (0)	1406 (1/2)
1445 (4d)	1445 (4.4)	1450 (4d)	1448 (6ssbd)	1448 (2d)
1466 (4d)	1466 (4.6)	1470 (0)	1473 (0)	1477 (0)
1502 (1)	---	1496 (1)	1503 (0)	1494 (1/2)
---	1543 (0.013)	1542 (1/2)	1545 (2)	1538 (0)
1549 (2)	---	1551 (1)	---	1548 (1d)
1582 (3)	1583 (4.5)	1582 (2)	1582 (2)	1581 (1)
1607 (12)	1606 (5.8)	1604 (8d)	1604 (15b)	1603 (6b)
1678 (1/2)?	---	1675 (4b)	1674 (3b)	1664 (1/2)
---	---	---	2427	---
---	---	---	2588	---

Cumol Messung	Lit.	Cumylhydro- peroxyd	schweres Cumylhydro- peroxyd	Na-Cumylhydro- peroxyd, gelöst in H ₂ O
2714 (2d)	—	2715 (2)	2714 (0)	2714 (0)
2759 (2)	—	2754 (½)	2750 (0)	2750 (0)
2782 (1)	—	2785 (2)	2781 (0)	2784 (4)
2814 (2)	—	2811 (0)	2807 (0)	2807 (0)
2870 (8)	2870 (5.9)	2866 (2)	2865 (12)	2873 (2b)
—	—	2884 (½)	—	—
2888 (4)	2892 (0)	—	—	2895 (0)
—	—	2900 (½)	—	—
2907 (8)	2106 (5.6)	—	—	—
2936 (8)	2935 (5.6)	2936 (8b)	2931 (15ssb)	2937 (4b)
—	2962 (0b)	—	—	—
2969 (15b)	2969 (6.2)	—	—	—
—	—	2991 (12b)	2986 (12sb)	2992 (6b)
3004 (4)	3002 (0)	—	—	—
—	—	3029 (2)	—	3033 (½)
3036 (8b)	3038 (0)	—	—	—
—	3055 (5.5)	—	—	3053 (2)
3062 (15sb)	3064 (5.8)	3065 (12b)	3064 (15ssb)	3073 (6)
3164 (2)	3162 (4.2)	3166 (2)	3157 (2d)	3170 (0)
3205 (1)	—	3204 (2)	3197 (2d)	3206 (0)
—	3212 (3.9)	—	—	—
3247 (½)	3246 (3)?	3248 (0)	—	—
—	—	3302 —	—	3288 —
—	3516	—	—	3657

Anmerkung: Die hier mitgeteilten Spektren sind mit Hochdruckbrennern PRK II aufgenommen. Wie wir später feststellten⁹⁾, geben diese auch Hg-Linien in Frequenzgebieten, die sonst frei davon sind. Es ist nicht sicher auszuschließen, daß auch die vorliegenden Spektren solche Linien enthalten.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Das Cup. ist ein substituiertes Hydroperoxyd. Die Wasserstoffperoxyd-Molekel gehört mit ihrer wannenförmigen Struktur unter Herausdrehen des einen Armes um ungefähr 90° aus der Ebene zur Symmetrie C₂⁹⁾. Von den sich nach den Auswahlregeln berechnenden 6 Linien werden im Raman-Spektrum immer nur 3 beobachtet. Über die Drillschwingung um die OO-Achse herrscht noch Meinungsverschiedenheit¹⁰⁾. Die OH-Bande mit der Frequenz 3395 cm⁻¹ und die Bande der Deformationsschwingungen der Wasserstoffatome bei 1420 cm⁻¹ sind Doppelfrequenzen infolge zufälliger Entartung⁹⁾. Stärkste Linie des H₂O₂-Spektrums ist die der OO-Valenzschwingung. Sie ist auch bei 877 cm⁻¹ im Cup.-Spektrum gut sichtbar; während sie jedoch im Wasserstoffperoxydspektrum als sehr starke scharfe Linie beobachtet wird, tritt sie hier ziemlich diffus und schwächer auf. Das Cumol zeigt keine Frequenz in unmittelbarer Nähe von 877 cm⁻¹.

⁹⁾ A. SIMON und F. FEHÉR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **41**, 290 [1935].

¹⁰⁾ A. SIMON und H. KRIEGSMANN, Naturwissenschaften **42**, 12 [1955]; R. C. TAYLOR, briefl. Mittel.; E. GROSS und W. J. WALJKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **74**, 453 [1950]; **81**, 761 [1951]; C. R. BAILEY und R. R. GORDON, Trans. Faraday Soc. **34**, 1133 [1938]; F. FEHÉR, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1778 [1939]; L. R. ZUMWALDT und P. A. GIGUÈRE, J. chem. Physics **9**, 458 [1941]; P. A. GIGUÈRE, ebenda **18**, 88 [1950]; P. A. GIGUÈRE und O. BAIN, J. physic. Chem. **56**, 340 [1952]; R. C. TAYLOR, J. chem. Physics **18**, 889 [1950]; S. C. ABRAHAMS, R. A. L. COLLIN und W. N. LIPSCOMB, Acta crystallogr. [London] **4**, 15 [1951]; J. T. MASSEY und D. R. BIANCO, J. chem. Physics **22**, 442 [1954].

Die völlige Gleichheit der OO-Frequenz im H_2O_2 und Cup. legt den Schluß nahe, daß eine Kopplung zwischen der OO-Schwingung und den Schwingungen des organischen Molekülteils durch eine Winkelung von etwa 90° zwischen der OO- und der O—C-Bindung verhindert wird.

Die OH-Valenzschwingung ist erst bei verhältnismäßig langen Belichtungszeiten schwach mit einer Frequenzbreite von 3302 cm^{-1} bis 3516 cm^{-1} zu beobachten. Ihr Maximum liegt bei 3497 cm^{-1} (Wasserstoffperoxyd bei 3395 cm^{-1}). Die höhere Lage zeigt, daß im Cup. eine Wasserstoffbrückenbindung von geringerer Stärke als beim Wasserstoffperoxyd vorliegt. Daß sie aber vorhanden ist, ergibt sich aus dem Bandencharakter der OH-Valenzfrequenz.

Beim Vergleich zwischen Cup. und Cumyldeuteroperoxyd müssen dieselben Veränderungen im Spektrum auftreten wie beim Übergang von Wasserstoffperoxyd auf Deuteriumperoxyd. Beim H_2O_2 bringt die Deuterierung eine OD-Valenzschwingung bei 2510 cm^{-1} . Für das Cumylhydroperoxyd wird nach der Deuterierung der gleiche Wert gemessen. Diese völlig gleiche Frequenzverschiebung beim Übergang zum deuterierten Produkt zeigt, daß die HO_2 - bzw. DO_2 -Gruppe als Gruppenschwingung von den Schwingungen des Molekülrestes kaum beeinflusst wird. Außerdem ist bemerkenswert, daß ebenfalls in völliger Analogie zum H_2O_2 und D_2O_2 die Linie 877 cm^{-1} beim Übergang von dem gewöhnlichen Cup. zur deuterierten Verbindung keinerlei Veränderung erfährt.

Zusätzlich zum H_2O_2 müßten beim Cup. eine Valenz- und zwei Deformationschwingungen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff beobachtbar sein. Von F. FEHÉR und M. BAUDLER¹¹⁾ wurde eine im Spektrum des Methylhydroperoxyds bei 453 cm^{-1} beobachtete Frequenz der C—O—O-Deformationsschwingung zugeordnet. Die entsprechende Schwingung war beim Cup. mit wesentlich niedrigerer Frequenz zu erwarten, aber nicht sicher zu identifizieren, da schon im Cumol in dem fraglichen Bereich viele Frequenzen auftreten. So hat das Cumol bei 344 cm^{-1} eine schwache Frequenz (Intensität 1), während bei den Hydroperoxydderivaten eine Frequenz von 338 cm^{-1} mit der Intensität 3 auftritt. Aus Intensitätsgründen muß man diese wohl als selbständige Linie auffassen und kann sie dann vielleicht der Deformationsfrequenz zuordnen. Auffallend ist noch eine neue, verhältnismäßig starke Frequenz von 714 cm^{-1} in den Peroxydderivaten. Sie muß als CO-Valenzschwingung angesprochen werden. Diese liegt also hier tiefer als bei der Methylverbindung¹¹⁾, was infolge der Kopplung mit den weiteren C-Atomen der Phenylisopropylgruppe auch zu erwarten ist.

Die Salze lieferten nicht ganz so einwandfreie Spektren wie Cup. selbst, da man längere Belichtungszeiten benötigte, die teilweise Zersetzung verursachten; dies machte sich in einem stärkeren Untergrund bemerkbar.

Die OO-Schwingung — im Cup. bei 877 cm^{-1} — wird in den Spektren aller 3 Salze nach 883 cm^{-1} verschoben gefunden. Das ist recht bemerkenswert im Vergleich zu unseren bisherigen Erfahrungen, da wir bei der Salzbildung des H_2O_2 eine Frequenzerniedrigung von 877 auf 844 cm^{-1} gefunden hatten¹²⁾. Diese Frequenz gehört dem

11) Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 939 [1943].

12) A. SIMON und M. MARCHAND, Z. anorg. Chem. **262**, 192 [1950].

freien $[OO]^{2\ominus}$ -Ion zu, wie wir damals näher zeigten. Die Frequenzerniedrigung wurde einer Bindungslockerung von ungefähr 4 kcal zugeschrieben. H. SIEBERT hat diese Ergebnisse neuerdings zur Berechnung des Bindungsgrades verwendet¹³⁾ und hieraus gleichfalls auf eine Abnahme des OO-Bindungsgrades geschlossen. Bei Salzbildung dieses organischen Hydroperoxyds bleibt diese Frequenzerniedrigung und Bindungsschwächung nun aus. (Der kleine Anstieg um 6 cm^{-1} beruht auf der *Subtraktion* der H-Masse.) Die von Siebert allgemein formulierte Erklärung durch die lockernde Wirkung freier Elektronenpaare muß also durch die Feststellung ergänzt werden, daß gewisse Substituenten diesen Effekt auch aufheben oder kompensieren können. Beispiele für den stabilisierenden Einfluß organischer Substituenten auf anorganische Gruppen geringer Stabilität sind bekannt. Obwohl diese Wechselwirkung wellenmechanischer Natur ist, läßt sie sich gut durch ein elektrostatisches Modell veranschaulichen: Die Bindungsschwächung beim N_2H_4 , H_2O_2 und F_2 beruht auf der gegenseitigen Abstoßung der stark elektronegativen Molekülhälften. Diese Abstoßung wird bei der Salzbildung des H_2O_2 durch die Dissoziation des Protons noch verstärkt. Umgekehrt mildert aber Alkylsubstitution den elektronegativen Charakter. Die homöopolare Bindung des einen Sauerstoffs an den organischen Molekülteil hebt die negativierende Polarisierung durch den Wasserstoff auf, vermindert die Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen und verfestigt damit die OO-Bindung. Dieser Effekt erklärt also die Frequenzerhöhung. Im Falle der Cup.-Salze kompensiert er den Effekt der Salzbildung, der eine Erniedrigung erwarten ließe. Das systematische spektroskopische Studium von Verbindungen labiler anorganischer Gruppen mit organischen Substituenten ließe interessante Aufschlüsse über die Wechselwirkung dieser Effekte erwarten.

Im Spektrum des organischen Molekülteils entspricht die Verteilung der Frequenzen der Erwartung für monosubstituiertes Benzol. Einige charakteristische Frequenzen des Ringes lassen sich zuordnen, für die übrigen läßt sich ungefähr angeben, ob sie zum aromatischen oder zum aliphatischen Teil der Molekel gehören. Hinsichtlich dieser Einzelheiten sei auf die Diplomarbeit von B. JENTZSCH verwiesen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Reindarstellung von Cumylhydroperoxyd stand ein Gemisch aus 25 % Cumol und 75 % Cup. zur Verfügung*), das durch Hochvakuumdestillation in cumolfreies Cup. übergeführt wurde. Dabei war es notwendig, die Vorlage mit flüssiger Luft zu kühlen. Bei 0.8–1.00 Torr ließ sich das Gemisch gut trennen, der Vorlauf ging bis 70° über, das Cup. bis 75°. Beide Substanzen erstarrten sofort in der Vorlage. Bei langsamem Auftauen des Vorlaufes gelang es, das in fester Form vorliegende Wasser durch Filtration abzutrennen. Die ganz schwache Gelbfärbung des so erhaltenen Cup. verschwand auch bei nochmaliger Destillation (Sdp. 72°) nicht restlos. Die Substanz war fluoreszenzfrei. Die bei 20° durchgeführten Dichtemessungen ergaben im Mittel 1.0592 gegenüber 1.06189 nach HOCK¹⁴⁾.

13) H. SIEBERT, Hauptjahrestagung d. Chem. Ges. i. d. DDR 1955, Elektronentheorie der homöopolaren Bindung, Akademie-Verlag, Berlin 1956, S. 9.

*) Dem BUNAWERK SCHKOPAU sei auch an dieser Stelle für die Überlassung der Ausgangsmaterialien herzlich gedankt.

14) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 257 [1944].

Der Weg über die Salze bewährte sich wegen der bekannten Säureempfindlichkeit des Cup. zu dessen Reindarstellung nicht; selbst bei 0° trat beim Ansäuern mit 2*n* HCl schon geringfügige Spaltung auf.

Zur Gewinnung der Alkalisalze wurden zwei Wege beschritten:

- 1) Herstellung einer wäßrigen Lösung durch Zugabe von Lauge zum technischen Gemisch Cumol/Cup. und Eindampfen der Lösung i. Vak. bei 40° im Luftstrom.
- 2) Einwirkung von konzentrierter Lauge auf mit flüssiger Luft gekühltes Gemisch Cumol/Cup. bzw. auf reines Cup.

Das Verfahren 2) ist vorteilhafter wegen der viel kürzeren Herstellungszeit und Vermeidung thermischer Zersetzung. Lediglich beim Lithiumsalz mußte wegen der geringen Löslichkeit des LiOH nach 1) gearbeitet werden, wobei nach Zugabe der Lauge mehrstündiges Schütteln der Lösung notwendig war. Die Cumol-Phase ließ sich bei 40° im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbade abdampfen, wobei feinkristalline, meist durchsichtige Nadelchen ausfielen und abfiltriert werden konnten.

Die völlige Abtrennung des Cumols, das von dem ausfallenden Natrium- oder Kaliumsalz eingeschlossen wird, geschieht am besten durch Schütteln der Lösung mit Äther oder Benzol. Besser aber geht man von reinem, i. Hochvak. destilliertem Cup. aus; man läßt es durch Kühlen mit flüssiger Luft teilweise erstarren, gibt sogleich das gleiche Volumen konz. Natron- bzw. Kalilauge zu, schwenkt kräftig und kühlt, wenn nötig, in flüssiger Luft. Nach etwa 10 Min. liegt das Natriumsalz zumeist fest vor und kann abgefrittet werden.

Das Kaliumsalz dagegen fällt zunächst milchig, nicht filtrierbar an. Wiederholtes Einfrieren und Wiederauftauen liefert einen wäßrigen, zähen Kristallbrei, der auch nach Umkristallisierungsversuchen eine zähe zusammenhängende Masse bildet. Abbild. 3 zeigt das Lithium-



Abbild. 3. Kristalle des Li-Salzes
(nat. Größe)

salz; das Natriumsalz ist in Nadeln wie in Rhomben zu erhalten, jedoch beobachtet man nie beide Formen in einem Ansatz nebeneinander. Die nadelartige Form löst sich in Äther, die rhombische dagegen nicht.

Einleiten von gasförmigem Ammoniak in ein technisches Gemisch Cumol/Cup. verursachte zwar nach einiger Zeit die eigenartige vorübergehende Violettfärbung und starke Erwärmung, wie sie auch bei Verfahren 1) auf Zugabe von wenig Lauge stets beobachtet werden. Trotz vielseitiger Variierung der Konzentration, der Temperatur usw. gelang es in Analogie zum Hydroperoxyd jedoch nicht, ein Ammoniumsalz des Cumylhydroperoxyds zu erhalten.

Die unzersetzten Salze lösen sich in Wasser, Methanol und Äthanol, die in der Hitze gewonnenen, durch Hydrolyse veränderten dagegen nicht mehr in den beiden Alkoholen. Orientierende Röntgenaufnahmen, die übrigens bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden müssen, zeigen kaum Unterschiede für die beiden Kristallformen. An feuchter Luft zersetzen sich die Salze unter Bildung von Natriumcarbonat und Cup. Das deuterierte Cumylhydroperoxyd wurde durch wiederholtes Schütteln des Cup. mit D₂O im Gemisch mit unverändertem Cup. erhalten. Das Raman-Spektrum zeigt, daß nur der Wasserstoff der OH-Gruppe mit dem Deuteriumoxyd reagiert hatte.

Bezüglich der für Vergleiche des Raman-Spektrums des Cup. mit ähnlich gebauten Stoffen hergestellten Verbindungen wie Dimethylphenylcarbinol, Phenylisopropylen, 2-Phenylisopropyläther muß auf die Dipl.-Arbeit von B. JENTZSCH verwiesen werden.