

## ALFRED RIECHE und ERNST SCHMITZ

Über Isochroman, VII<sup>1)</sup>; Alkylperoxyde, XX<sup>2)</sup>

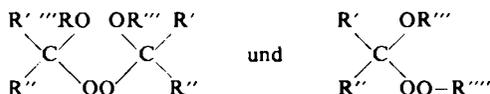
## Thermische Zersetzung von Ätherperoxyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 18. August 1958)

Einige symmetrische und unsymmetrische Ätherperoxyde werden thermisch zersetzt. Die entstandenen gasförmigen und flüssigen Produkte werden untersucht. Es bestehen einerseits Analogien zur thermischen Zersetzung einfacher Alkylperoxyde, andererseits zur Zersetzung der Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxyd und Alkylhydroperoxyden an Aldehyde.

Über die bei der Zersetzung von *Dialkylperoxyden* auftretenden Produkte besteht weitgehend Klarheit. Insbesondere ist die Zersetzung des technisch bedeutsamen Di-*tert.*-butylperoxyds eingehend untersucht<sup>3)</sup>. Auch der Zerfall der *Diacylperoxyde* ist viel bearbeitet worden<sup>3)</sup>. Zwischen diese beiden Verbindungsklassen sind die *Ätherperoxyde*<sup>4)</sup> einzuordnen, bei denen das C-Atom, das die Peroxydgruppe trägt,



auf der Oxydationsstufe eines Aldehyds oder Ketons steht. Über die bei ihrer Zersetzung auftretenden Produkte ist noch nichts bekannt.

Wir haben kürzlich in der Isochromanreihe ergiebige Synthesen für Ätherperoxyde gefunden und eine Reihe relativ beständiger Peroxyde hergestellt (I, VII, VIII, IX)<sup>5)</sup>. Diese Substanzen sind kristallin und unbegrenzt haltbar. Bei raschem Erwärmen auf 140–150° verpufften sie. Bei langsamem Erhitzen sehr kleiner Mengen beobachtete man deutliche Gasentwicklung. Mit einiger Übung war es schließlich möglich, die Peroxyde in Mengen von ca. 0.3 g mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners so vorsichtig zu zersetzen, daß stetige Gasentwicklung erfolgte und Verpuffungen ausblieben. Die gasförmigen Spaltprodukte wurden durch Abkühlen mit flüssiger

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1225 [1957].

<sup>2)</sup> XIX. Mittel.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **91**, 1942 [1958].

<sup>3)</sup> Zusammenfassende Darstellung: A. V. TOBOLSKI und R. B. MESROBIAN, „Organic Peroxides“, Interscience Publishers, New York 1954.

<sup>4)</sup> Die explosiven Sekundärprodukte der Autoxydation aliphatischer Äther sind nur ihrer Herkunft, nicht ihrer Struktur nach, Ätherperoxyde. Die Gruppierung des ursprünglichen Äthers ist in ihnen nicht mehr enthalten (A. RIECHE, Angew. Chem. **70**, 251 [1958]).

<sup>5)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1082, 1094, 1225 [1957].

Luft in einen kondensierbaren und einen nicht kondensierbaren Anteil getrennt. Letzterer wurde durch fraktionierte Verbrennung und Absorption analysiert (Tab. 1).

Tab. 1. Zersetzungsprodukte der Peroxyde (mMol/mMol Peroxyd)

	Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyd (Ia) Zers.-P. 136°	Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyd (Ib) Zers.-P. 147°	Isochromanyl-tetralyl-peroxyd (VII) Schmp. 96°	Isochromanyl-cumylperoxyd (VIII)	Bis-[1-methyl-isochromanyl-(1)]-peroxyd (IX)
<b>Gasförmige Produkte</b>					
H <sub>2</sub>	0.32	0.45	0.61	0.02	—
CO	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04
CH <sub>4</sub>	—	—	—	0.33	0.69
C <sub>2</sub> —C <sub>5</sub> (bei —196° kondensierbar)	0.05	0.03	0.02	0.02	0.07
<b>Zersetzungsrückstand</b>					
Säuren	0.10	0.07	0.06	0.07	0.06
Ester	1.42	1.64	0.78	0.62	1.17
davon Isochromanon-(1) (II)	0.90	*)	*)	0.28	0.64
1-Hydroxy-isochroman (III)	0.43	0.36	0.09	0.06	—
Acetophenon	—	—	—	0.39	—
Tetralon-(1)	—	—	0.61	—	—
*) nicht isoliert					

Im flüssigen Zersetzungsrückstand wurden Säurezahl und Esterzahl bestimmt. Die stets sehr geringen Mengen an freien Säuren wurden nicht näher untersucht. Aus der Esterfraktion, die neben Harzen als Hauptprodukt das Lacton II (Isochromanon-(1)) enthielt, wurde dieses durch Verseifung abgetrennt. Die Isolierung und Trennung der Aldehyde und Ketone erfolgte durch Chromatographie der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone.

Bei der Herstellung des Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyds waren zwei isomere Peroxyde Ia und Ib aufgetreten, deren Isomerie auf der Anwesenheit zweier asymmetrischer C-Atome in Nachbarstellung zur Peroxydgruppe beruht<sup>5)</sup>. Das dabei mengenmäßig stets überwiegende Isomere vom Zers.-P. 132—136° (Ia) wurde zuerst untersucht. Das bei der Zersetzung von Ia entwickelte Gas erwies sich als fast reiner *Wasserstoff*. Der Wasserstoff mußte in  $\alpha$ -Stellung zur Peroxydgruppe abgespalten worden sein, denn aus dem Rückstand ließ sich das Lacton II gewinnen. Die Ausbeute an II war aber höher, als man nach der Menge des Wasserstoffes hätte erwarten sollen. Den von Ia entwickelten 0.32 Mol H<sub>2</sub> hätten 0.64 Mol Lacton II entsprochen. Isoliert wurden aber 0.90 Mol II. Die Differenz war durch eine Disproportionierung des Peroxyds Ia zu II und 1-Hydroxy-isochroman (III)<sup>6)</sup> entstanden.

<sup>6)</sup> 1-Hydroxy-isochroman (III) haben wir durch Reduktion von Isochromanyl-(1)-hydroperoxyd<sup>5)</sup> und aus 1-Brom-isochroman über das Acetat hergestellt (A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956]). Die Frage, ob III in kristallisiertem Zustand als Halbacetal oder als 2-[ $\beta$ -Hydroxy-äthyl]-benzaldehyd vorliegt, konnte jetzt durch Aufnahme des IR-Spektrums entschieden werden. Das Fehlen einer nennenswerten Carbonylbande im Bereich von 1700 cm<sup>-1</sup> deutet auf ein Vorliegen der Halbacetalform.



Eine unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Peroxydzersetzung ist nicht nur bei IV, sondern auch bei der alkalikatalysierten Zersetzung des Methylhydroperoxyds beobachtet worden<sup>9)</sup>. Die Reaktion verläuft über Hydroxymethyl-methyl-peroxyd (VI); der freigesetzte Wasserstoff besitzt stark reduzierende Eigenschaften und bewirkt das Auftreten von Methanol. Während IV gewisse Strukturmerkmale mit Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyd (Ia; Ib) gemeinsam hat, entspricht dem Peroxyd VI das Isochromanyl-tetraalyl-peroxyd (VII). Beide Peroxyde enthalten die Gruppierung  $-\text{CH}-\text{OO}-\text{CH}-\text{O}-$ . Wie erwartet, entwickelte Isochromanyl-tetraalyl-peroxyd (VII) bei der Zersetzung reinen Wasserstoff. Daneben entstand in etwa äquivalenter Menge Tetralon-(1). In der Esterfraktion, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht aufgearbeitet wurde, dürfte wieder Isochromanon-(1) vorgelegen haben. Die Aufspaltung von VII entsprach also der Zersetzungsreaktion 1 des Di-[isochromanyl-(1)]-peroxyds (I).

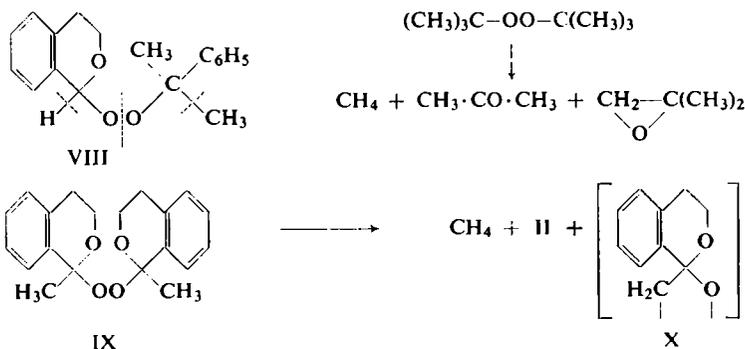
Stehen in den  $\alpha$ -Stellungen zur Peroxydgruppe ein H-Atom und eine Methylgruppe, so wurden diese beiden Reste als Methan abgespalten. Bei der Zersetzung von Isochromanyl-cumyl-peroxyd (VIII) traten neben 0.33 Mol Methan etwa äquivalente Mengen Acetophenon (0.39 Mol) und Isochromanon-(1) (0.28 Mol) auf. Das Auftreten dieser Produkte ist durch Lösung von drei Bindungen in der in Formel VIII skizzierten Weise ohne weiteres verständlich.

Schließlich wurde noch Bis-[1-methyl-isochromanyl-(1)]-peroxyd (IX) untersucht, in dem sich in  $\alpha$ -Stellung zur Peroxydgruppe keine H-Atome mehr befanden. Das entwickelte Gas war größtenteils Methan (0.69 Mol), daneben fanden sich in untergeordneter Menge Äthan sowie höhere Paraffine und Olefine. Tab. 2 zeigt das

Tab. 2. Zusammensetzung des kondensierbaren Anteils des von IX entwickelten Gasgemischs

	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_5$
Vol.-%	35.0	0.3	3.5	1.2	8.7	45.2	6.1

Ergebnis einer gaschromatographischen Auftrennung der durch flüssige Luft kondensierbaren Gase. Auffallend ist das fast völlige Fehlen von Äthylen.



<sup>9)</sup> RIECHE und F. HITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2458 [1929]; vgl. auch L. J. DURHAM, C. F. WURSTER und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 332 [1958].

Eine der Methanmenge etwa äquivalente Menge Isochromanon-(1) (II, 0.64 Mol) wurde aus dem Rückstand isoliert. Das Auftreten von Methan und Lacton II hat wieder eine Analogie in der Zersetzung einfacher Alkylperoxyde mit zwei der Peroxydgruppe benachbarten Methylgruppen. Bei der Zersetzung unverdünnten Di-tert.-butylperoxyds fanden E. R. BELL, F. F. RUST und W. E. VAUGHAN<sup>10)</sup> äquivalente Mengen Methan, Aceton und Isobutylperoxyd neben tert.-Butanol und Spuren Äthan. Wir haben zwar ein dem Isobutylperoxyd entsprechendes Folgeprodukt des Restes X nicht auffinden können, da starke Verharzung auftrat. Immerhin stimmt der Verlauf der Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd und dem Ätherperoxyd IX darin überein, daß nach homolytischer Spaltung der O—O-Bindung die gebildeten Alkoxyradikale eine  $\alpha$ -ständige Methylgruppe abstoßen, wobei eine Carbonylverbindung — Aceton bzw. Isochromanon-(1) — entsteht. Die Methylradikale gehen durch Aufnahme eines H-Atoms in Methan über. Das Vorliegen der  $\alpha$ -ständigen Alkoxygruppen in IX bedingt also keinen grundsätzlich anderen Verlauf der Peroxydzersetzung. Wir sehen darin einen Hinweis auf die geringe Strukturspezifität von Radikalreaktionen.

Frl. R. WIEDERANDERS danken wir für die mit großer Geduld durchgeführten Zersetzungsversuche, Herrn Dr. RENNHAKE für die im Analytischen Laboratorium der Leunawerke ausgeführten Gasanalysen. Für Aufnahme und Diskussion des IR-Spektrums der Verbindung III danken wir Herrn Dr. W. NEUDERT, Fa. Schering AG., Berlin.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Zersetzung der Peroxyde:* 1 mMol des jeweiligen Peroxyds wurde in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatz eingewogen. Das entwickelte Gas wurde mit luftfreier Kohlensäure in ein Azotometer gespült und über Kalilauge aufgefangen. Die Zersetzung wurde durch sehr vorsichtiges Fächeln mit einer Mikroflamme vorgenommen. Ia, Ib und IX schmolzen unter stetiger Gasentwicklung zusammen, bei VII und VIII begann die Gasentwicklung erst nach dem vollständigen Schmelzen. Bei genügend langsamem Arbeiten traten keine Verpuffungen ein, jeder Versuch dauerte etwa 30 Min.

*Gasförmige Produkte:* Die Gasproben wurden auf  $-196^\circ$  gekühlt. Die bei dieser Temperatur kondensierbaren Anteile wurden abgetrennt. Die unkondensierbaren Gase,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  wurden durch fraktionierte Verbrennung und Absorption in einer Drehschmidt-Apparatur analysiert.

Die Analyse des Kondensats erfolgte gaschromatographisch.

*Zersetzungsrückstand:* Die dunkelgefärbten Zersetzungsrückstände wurden in wenig Methanol gelöst. Man bestimmte Säurezahl und Esterzahl und versetzte dann mit überschüss. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung in 6*n* HCl. Die Reinigung der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (DNPH) erfolgte durch Chromatographie aus Benzol-Lösungen an Aluminiumoxyd. Die DNPH von Acetophenon und Tetralon-(1) durchliefen die Säule und wurden aus den Filtraten isoliert. Das 2-[ $\beta$ -Hydroxyäthyl]-benzaldehyd-DNPH (aus 1-Hydroxyisochroman) wanderte nicht und ließ sich mit Benzol/Äthanol-Gemisch ablösen. Die in Tab. 1 aufgeführten Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch gereinigte Produkte.

*Acetophenon-DNPH:* Schmp. 238—240° (aus Toluol). Lit.<sup>11)</sup>: 239—240°.

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 337 [1950].

*Tetralon-(1)-DNPH*: Schmp. 249–251°. (Lit.<sup>11)</sup>: 250–251°. Die angegebenen Schmp. wurden durch einmaliges Umkristallisieren erreicht.

*2-[β-Hydroxy-äthyl]-benzaldehyd-DNPH*: Es fiel eine chromatographisch einheitliche Fraktion an, die aber zwei verschiedene Kristallarten enthielt. Diese wurden durch mechanisches Auslesen getrennt. Die Hauptmenge (A) stimmte im Schmp. 186–189° und Misch-Schmp. mit authent. 2-[β-Hydroxy-äthyl]-benzaldehyd-DNPH<sup>12)</sup> überein. Die zweite Kristallart, die etwa 20 % der Gesamtmenge ausmachte, schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol ebenfalls bei 187–189°, der Misch-Schmp. von A und B lag aber bei 170–185°. Da beide Kristallarten im UV- und IR-Spektrum übereinstimmten, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen. Elementaranalyse von B:

$C_{15}H_{14}N_4O_3$  (330.3) Ber. C 54.54 H 4.27 N 16.97 Gef. C 54.82 H 4.38 N 17.22

*Isochromanon-(1)* (II): Die gesammelten Zersetzungsrückstände von 5.9 g Isochromanyl-cumyl-peroxyd (VIII) wurden mit 50 ccm *n* NaOH durch kurzes Erhitzen verseift. Nach dem Abkühlen entfernte man Neutralstoffe durch Ausäthern, säuerte mit konz. Salzsäure an, ätherte wieder aus und trocknete mit Calciumchlorid. Man erhielt durch Destillation 0.85 g II vom Sdp.<sub>11</sub> 156–158° (Lit.<sup>13)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 159–159.5°,  $n_D^{20}$  1.5640 (Lit.<sup>13)</sup>:  $n_D^{20}$  1.5650).

Analog wurde Isochromanon-(1) aus den Zersetzungsrückständen der Peroxyde Ia und IX isoliert. In allen Fällen beziehen sich die Ausbeuten auf durch Destillation gereinigtes Produkt.

<sup>11)</sup> R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. 85, 826 [1952].

<sup>12)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].

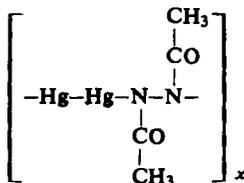
<sup>13)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 531 [1957].

## KLAUS BRODERSEN und LIESELOTTE KUNKEL

### Über eine stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung: Quecksilber(I)-diacethydrizid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung  
(Eingegangen am 19. August 1958)

Quecksilber(I)-diacethydrizid,  $Hg_2N_2(COCH_3)_2$ , bildet sich als orangefarbener Niederschlag bei der Umsetzung von 1 Mol. Quecksilber(I)-nitrat mit 1 Mol. *N,N'*-Diacetyl-hydrazin in schwach saurer, wäßriger Lösung. Die im Vakuum-exsikkator getrocknete Verbindung ist thermisch bis etwa 250° stabil. Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen weisen auf das Vorliegen einer Ketten-Struktur hin:



Quecksilber(I)-Salze und Stickstoffverbindungen reagieren in wäßrigen Lösungen unter Bildung schwarzgefärbter unlöslicher Produkte, die lange Zeit als Quecksilber(I)-