

130. Über die thermische Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd in Gegenwart von Deuterium

von H. Erlenmeyer und W. Schoenauer.

(16. VIII. 37.)

Von *F. Fichter* wurde erstmalig zur Verdeutlichung des Reaktionsmechanismus der *Kolbe'schen* elektrochemischen Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Fettsäuren die thermische Zersetzung der bei der Elektrolyse als Zwischenprodukte anzunehmenden Di-acyl-peroxyde systematisch untersucht¹⁾. Zahlreiche Versuche haben die Beziehung der elektrochemischen *Kolbe'schen* zu der thermischen *Fichter'schen* Kohlenwasserstoffsynthese erwiesen. Wir haben in einer vorangegangenen Mitteilung²⁾ ergänzend über die Natur und Bildungsweise der bei der thermischen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd auftretenden Verbindungen berichtet und kamen hierbei erneut zu der Auffassung:

„Die vorliegenden Erfahrungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass keines der bei thermischen Zersetzungen von Peroxyden auftretenden Produkte zur Annahme eines Reaktionsmechanismus zwingt, bei dem freie Radikale eine Rolle spielen.“

In einer neueren Arbeit³⁾ haben wir sodann den Verlauf der *Kolbe'schen* elektrochemischen Synthese in Deuterium-oxyd untersucht. Es zeigte sich, dass das bei der Elektrolyse von Kaliumacetat in Deuteriumoxyd an der Anode sich bildende Äthan praktisch frei von Deuterium ist. Ganz entsprechende Ergebnisse erhielten *P. Hölemann* und *K. Clusius*⁴⁾ bei der Elektrolyse von Essigsäure-d₃.

Im folgenden wollen wir nun über die *Fichter'sche* thermische Zersetzungsreaktion von Di-benzoyl-peroxyd in Gegenwart von Deuterium berichten. Die Zersetzung wurde in einer geschlossenen, mit Zinn ausgekleideten Metallbombe vorgenommen. Das Deuterium gewannen wir durch langsames Destillieren von Deuteriumoxyd auf metallisches Natrium⁵⁾. In die Zersetzungs-bombe (Inhalt 32 cm³) wurden 6,00 g reines Di-benzoyl-peroxyd gegeben und nach dem Evakuieren Deuterium mit Hilfe eines Kompressors bis zu einem Druck von 7 Atm. eingefüllt. Die thermische Zersetzung liess sich durch schnelles Erwärmen mit einer Gasflamme bewirken. Der aus der Bombe entfernte Zersetzungs-rückstand wurde einer Destillation

¹⁾ *Fichter, Krummenacher*, Helv. **1**, 146 (1918). Spätere Arbeiten siehe in dem zusammenfassenden Bericht Bl. [5] **1**, 1585 (1934).

²⁾ *H. Erlenmeyer, W. Schoenauer*, Helv. **19**, 338 (1936).

³⁾ *H. Erlenmeyer, W. Schoenauer*, Helv. **20**, 222 (1937).

⁴⁾ *P. Hölemann, K. Clusius*, Z. physikal. Ch. [B] **35**, 261 (1937); B. **70**, 819 (1937).

⁵⁾ *G. Schwarzenbach, A. Epprecht, H. Erlenmeyer*, Helv. **19**, 1295 (1936).

mit Wasserdampf unterworfen und das isolierte Diphenyl zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 70°.

Die Isotopenanalyse¹⁾ des Diphenyls ergab, dass die Verbindung keine messbaren Mengen von Deuterium enthält ($\pm 0,01$ Atome D). Die thermische Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd und die Synthese von Diphenyl ist demnach von keinem Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff begleitet.

Über einen Austausch zwischen Kohlenwasserstoffen und Deuterium haben *N. R. Trenner, K. Morikawa, W. S. Benedict* und *H. S. Taylor*²⁾ eingehende Untersuchungen angestellt, die zeigen, dass insbesondere freie Radikale, wenn sie bei Reaktionen auftreten, über die Absättigung zum gesättigten Kohlenwasserstoff hinaus mit Deuterium austauschen. Der Befund, dass bei der hier beschriebenen thermischen Reaktion kein Austausch stattfindet, bestätigt demnach unsere oben erwähnte Auffassung.

Dass die zur Reinigung des Diphenyls benützte Destillation mit Wasserdampf keinen Austauschverlust an Deuterium bewirkt, konnten wir an einem Diphenyl-d₁₀ feststellen. Bei der Darstellung von Benzol-d₆ entstehen stets kleine Mengen dieser Verbindung, die Herr Dr. *Lobeck* gesammelt und zur Reinigung gleichfalls einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen hat. Smp. 69,5°.

Isotopenanalyse: 0,0280 g Subst. gaben 0,015795 g D₂O; $x = 9,21$, entsprechend der Formel C₁₂H_{0,79}D_{9,21}.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

131. Über den Mechanismus der Reduktion aromatischer N-Glucoside zu Aryl-glucaminen

von *P. Karrer* und *E. Herkenrath*.

(19. VIII. 37.)

Verbindungen aus Glucose und anderen Aldosen mit aromatischen primären Aminen können den Charakter *Schiff'scher* Basen (Typus I) oder glucosidische Struktur (Typus II) besitzen.



¹⁾ Für die Ausführung der Isotopenanalysen möchten wir Herrn Dr. *Epprecht* bestens danken.

²⁾ *N. R. Trenner, K. Morikawa, H. S. Taylor, J. chem. Phys. 5, 203 (1937); K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, J. chem. Phys. 5, 212 (1937).*