

# Über die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols, eine neue Synthese des Phloroglucins<sup>1) 2)</sup>

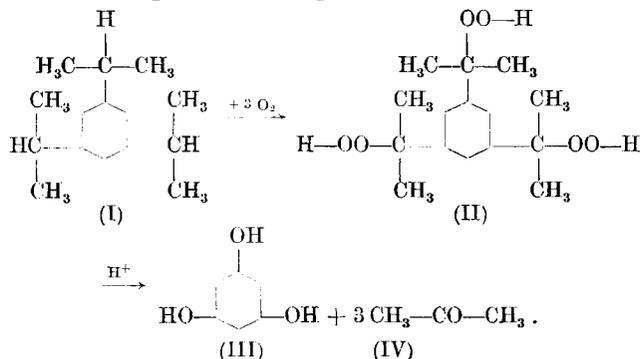
Von F. SEIDEL, M. SCHULZE und H. BALTZ

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols zu den theoretisch möglichen Hydroperoxyden ist grundsätzlich möglich; von entscheidender Bedeutung ist die Reinheit des verwendeten 1,3,5-Triisopropyl-benzols. Die Autoxydation wurde photochemisch, ohne UV-Bestrahlung bei 110° und in wäßriger Emulsion bei 85° durchgeführt; letzteres Verfahren erbrachte die höchsten Ausbeuten. Die Autoxydation verläuft über das Mono- und Di- zum Trihydroperoxyd des 1,3,5-Triisopropyl-benzols. Diese drei Hydroperoxyde lassen sich selektiv darstellen. Durch säurekatalytische Spaltung werden sie in Aceton und entsprechend in 3,5-Diisopropylphenol, 5-Isopropylresorzin und Phlorogluc in zerlegt. Die Ausbeuten an Phenolen vermindern sich in der Reihenfolge 3,5-Diisopropylphenol 5-Isopropylresorzin, Phloroglucin. Die Reduktion der Hydroperoxyde des 1,3,5-Triisopropylbenzols ergibt die entsprechenden tertiären Alkohole, die sich in Derivate der Thio glykolsäure überführen lassen.

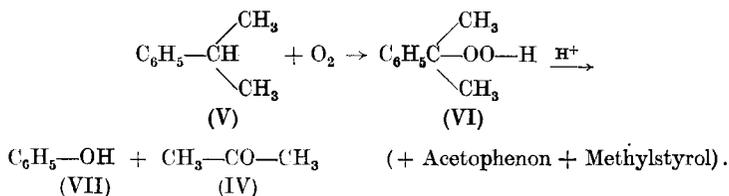
Im Hinblick auf die zunehmende industrielle Bedeutung des Phloroglucins (III) untersuchten wir die Möglichkeit seiner Bildung durch Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) und Zerlegung des dabei erwarteten 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethylmethylhydroperoxyd)-benzols (II) unter Bildung von Phloroglucin (III) und Aceton (IV):



<sup>1)</sup> Vorgetragen von F. SEIDEL, anlässlich der Hauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig, vom 19. bis 22. Oktober 1955.

<sup>2)</sup> H. BALTZ, Dipl.-Arbeit, Universität Halle (1955).

Unsere Versuche stützen sich auf jene von H. HOCK und S. LANG<sup>3)</sup>. Die genannten Forscher stellten aus Cumol (V) bei Einwirkung von molekularem Sauerstoff unter UV-Bestrahlung Cumol-hydroperoxyd (VI) her und spalteten dieses mit heißer verdünnter Mineralsäure in Phenol (VII) und Aceton (IV):



Inzwischen wird nach dieser Reaktion von der amerikanischen Industrie Phenol technisch dargestellt, und es werden dabei nach Angaben von J. A. O'CONNOR<sup>4)</sup> Ausbeuten von 78,6% Phenol, 76,4% Aceton und 3,7% Acetophenon — bezogen auf umgesetztes Cumol (V) — sowie geringe Mengen Methylstyrol erhalten.

Von den Möglichkeiten der Peroxydbildung konnte für unsere Aufgabenstellung nur die Autoxydation zur Anwendung kommen. Die Befürchtung, daß das Substrat, insbesondere etwa gebildete peroxydische Moleküle zerstört und damit unerwünschte Nebenprodukte entstehen könnten, ließ sich weitgehend vermeiden. Aus den gleichen Erkenntnissen wird beispielsweise die Autoxydation des Cumols (V) zum Cumolhydroperoxyd (VI) nach Umsatz von 25–50% des Ausgangsproduktes abgebrochen<sup>5)</sup>. Die Herstellung des Trihydroperoxydes (II) erfordert pro Molekül Triisopropyl-benzol (I) 3 Moleküle Sauerstoff und dadurch eine sehr lange Autoxydationsdauer, also somit schonendste und günstigste Bildungsbedingungen. Diese Schwierigkeiten werden durch die besondere Reaktionsfähigkeit der Isopropylgruppe — verursacht durch die Nachbarschaft der aktivierenden aromatischen Doppelbindung und das infolge dieser Stellung zur vermehrten Dissoziation neigende tertiäre Wasserstoffatom der Isopropylgruppe, was die Bildung von Radikalen erleichtert<sup>3) 6)</sup> — in erfreulicher Weise verringert.

Für die Identifizierung der Autoxydationsprodukte des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) kamen im wesentlichen die folgenden drei Reaktionen zur Anwendung:

<sup>3)</sup> H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 257 (1944).

<sup>4)</sup> J. A. O'CONNOR, Chem. Engng. **1951**, 215.

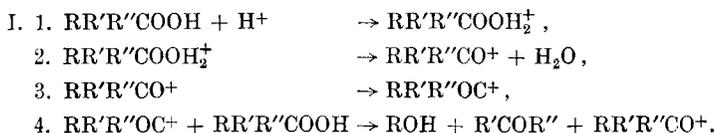
<sup>5)</sup> E. P. 610293; F. P. 944671.

<sup>6)</sup> F. HITZLER, Z. Naturforschg. **36**, 237 (1948).

<sup>7)</sup> Zusammenfassende Betrachtungen über die verschiedenen Methoden der Autoxydation enthält die Dipl.-Arbeit von H. BALTZ, Univ. Halle (1955).

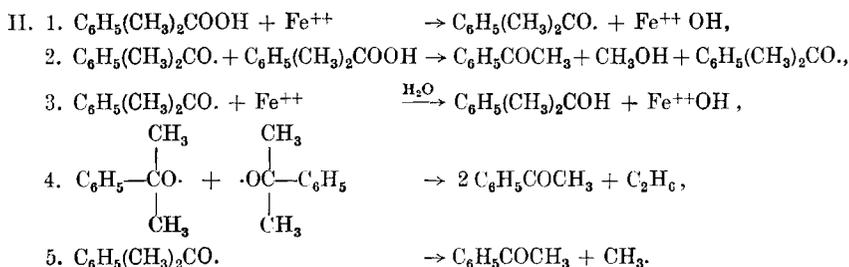
1. Die Spaltung durch Säuren,
2. die durch Eisen(II)-Salze katalysierte Spaltung und
3. die Reduktion.

Unklarheiten bezüglich der 1. und 2. Reaktion, die in der früheren Literatur bestehen, konnten inzwischen von M. S. KHARASCH und Mitarbeitern<sup>8-11)</sup> am Cumolhydroperoxyd und anderen, bevorzugt tertiären Hydroperoxyden, beseitigt werden. Als grundsätzlicher Fehler wurde erkannt, daß viele Säurespaltungen in der Hitze ausgeführt wurden<sup>8)</sup>. Dadurch wird die nach einem Ionen-Mechanismus verlaufende, durch H<sup>+</sup>-Ionen katalysierte Kettenreaktion von einem thermisch initiierten Radikalprozeß überlagert. KHARASCH führt deshalb die Säurespaltung unter 20° C aus und verwendet dazu eine Eisessig-Perchlorsäure-Mischung<sup>12)</sup>. Die Spaltung tertiärer Aralkylhydroperoxyde der allgemeinen Formel RR'R''COOH vollzieht sich dann glatt nach dem folgenden Schema<sup>9)</sup>:



RR'R''CO<sup>+</sup> ist Kettenträger und unterhält den Ablauf der Reaktion.

Der Zerfall der Peroxyde kann durch Schwermetalle<sup>13)</sup> katalytisch beschleunigt werden; Ferrosalze sind dabei am bedeutsamsten. M. S. KHARASCH<sup>14)</sup> verwendet für den durch Eisen(II)-Ionen initiierten Radikalprozeß von tertiären und sekundären Aralkylverbindungen das folgende Schema:



<sup>8)</sup> M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **15**, 748 (1950).

<sup>9)</sup> M. S. KHARASCH u. J. G. BURT, J. org. Chem. **16**, 150 (1951).

<sup>10)</sup> M. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG u. A. C. POSHKUS, J. org. Chem. **15**, 775 (1951).

<sup>11)</sup> M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **16**, 128 (1951).

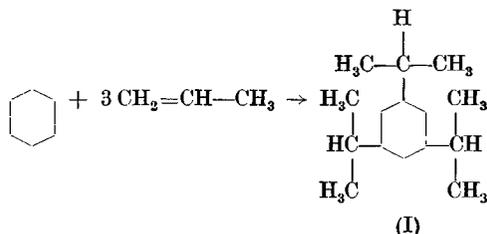
<sup>12)</sup> N. F. HALL u. J. B. CONANT, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3047 (1927).

<sup>13)</sup> R. CRIGEE, Fortschr. chem. Forschung **1**, 544 (1949-1950).

<sup>14)</sup> M. S. KHARASCH, A. FONO u. W. NUDENBERG, J. org. Chem. **15**, 763 (1950).

Zur Charakterisierung der Hydroperoxyde wurden diese wiederholt in die entsprechenden Hydroxylverbindungen übergeführt, wobei Natriumsulfit<sup>15)</sup> bevorzugt zur Anwendung kam.

Das für unsere Zwecke benötigte 1,3,5-Triisopropyl-benzol (I) stellten wir nach Angaben der ehemaligen IG-Farbenindustrie Akt.-Ges. aus Propylen und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid her.



Dabei beobachteten wir, was auch von T. M. BERRY und E. E. REID<sup>16)</sup> erwähnt wird, die Bildung von Nebenprodukten, deren Siedepunkte von dem des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) zum Teil nur um wenige Grade abweichen. Infolge des zu groß angegebenen Siedebereiches gelangten die Nebenprodukte teilweise mit in die Triisopropyl-benzol-Fraktion und beeinflussten unsere ersten Autoxydationsversuche in nachteiliger Weise, indem sich dabei nur das Dihydroperoxyd (VIII), jedoch nicht das gewünschte Trihydroperoxyd des Triisopropyl-benzols (II) bildete. Nachdem wir das Triisopropyl-benzol (I) mittels einer gut wirkenden Kolonne bei Normaldruck destilliert und für unsere Autoxydationsversuche den Siedebereich 233–236°/760 mm benutzt hatten, erhielten wir nach 72stündiger Autoxydation ein festes Rohoxydat, aus dem das Trihydroperoxyd (II) in Ausbeuten um 25% d. Th. (bezogen auf 1,3,5-Triisopropyl-benzol (I)) isoliert werden konnte. Auf Grund wiederholter Versuche glauben wir bestätigen zu können, daß das uns angegebene und von uns beibehaltene Verhältnis von Benzol zu Propylen vorteilhaft sein dürfte. Geringere Mengen Propylen zeigen eine Verminderung der Ausbeute, andererseits sollen bereits mit einem Äquivalent Propylen erhebliche Mengen 1,2,4,5-Tetraisopropyl-benzol<sup>17)</sup> entstehen. Nach Feststellungen von G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL und D. C. QUIN<sup>17)</sup> nimmt bei der Autoxydation des Cumols (V) dessen wäßrige Suspension weitaus mehr und schneller Sauerstoff auf als die „unverdünnte“ Substanz. Wir emulgierten daher Triisopropyl-benzol (I) mittels Natriumstearat oder anderen oberflächenaktiven Stoffen mit

<sup>15)</sup> H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 313 (1942).

<sup>16)</sup> T. M. BERRY u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3141 (1927).

<sup>17)</sup> G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUIN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 666 (1950).

etwa zwei Drittel seines Gewichtes Wasser und leiteten in diese Flüssigkeit unter lebhaftem Rühren bei 85° Sauerstoff ein. Dabei wurde die Emulsion mit Natriumcarbonat ständig schwach alkalisch gehalten, um als Nebenprodukte entstehende saure Verbindungen zu neutralisieren. Nach Meinung von M. S. KHARASCH<sup>9)</sup> bewirken nur starke Säuren eine H-Ionen katalysierte Spaltung von Hydroperoxyden. Von den hier entstehenden Säuren ist eine solche nicht zu erwarten, sie können jedoch unter Wasserabspaltung mit den gebildeten Hydroperoxyden in Peroxyde der allgemeinen Form  $R-O \cdot O-CO \cdot R$  übergehen, welche im Gegensatz zu den tertiären Hydroperoxyden bei erhöhter Temperatur zerfallen, so daß dann die entstehenden Radikale  $RO-$  eine weitere Spaltung der Hydroperoxyde induzieren können. Mangels anderer Möglichkeiten bestimmten wir die in unserer Reaktionsflüssigkeit durch die Autoxydation zunehmende Konzentration an aktivem Sauerstoff mit der weniger exakten jodometrischen Titration nach den Angaben von M. S. KHARASCH<sup>9)</sup>. Da wir nach diesem Verfahren selbst bei analysenreinen Hydroperoxyden nie den berechneten Gehalt an peroxydischem Sauerstoff ermitteln konnten, wird verständlicherweise erst recht seine Bestimmung während der Autoxydation, vor allem gegen deren Ende, erschwert. Der Gehalt an später beim Abkühlen fest werdenden Hydroperoxyden ist dann bereits so groß, daß infolge des erhöhten spezifischen Gewichtes der Emulgator nicht mehr voll wirksam und der Kolbeninhalt nicht mehr ganz homogen ist. Eine Probeentnahme mit der Pipette aus der bewegten Flüssigkeit kann daher in mehr oder weniger konzentrierten Zonen erfolgen. Insofern kann der angenäherte tatsächliche Gehalt nur durch Mittelwertbildung aus mehreren Bestimmungen festgestellt werden. Es erweist sich als außerordentlich zweckmäßig, den Peroxydgehalt gegen die Zeit graphisch darzustellen und damit das Maximum, bei dem die Autoxydation abgebrochen werden muß, gut erkennbar zu machen. Auf diese Weise autoxydierten wir die Emulsion bis zu einem Gehalt von 6–10% aktiven Sauerstoff, entsprechend — Verluste durch Verdampfung und Gewichtszunahme nicht mit eingerechnet — ungefähr 37–62% der zur Bildung des Trihydroperoxydes (II) notwendigen Sauerstoffmenge.

Die Autoxydation des Triisopropyl-benzols (I) haben wir nicht nur in Suspension, sondern auch photochemisch und schließlich bei 110° nach den Angaben eines englischen Patentes<sup>18)</sup> ausgeführt. Dabei zeigte sich an der absorbierten Sauerstoffmenge, daß die Autoxydation in Emulsion die höchsten Ausbeuten liefert.

---

<sup>18)</sup> E. P. 646 102.

Bei der Sauerstoffeinwirkung auf Triisopropyl-benzol (I) im „Durchleitverfahren“ unter UV-Bestrahlung bei 90° war anfangs die Peroxydbildung langsam und verstärkte sich allmählich bis zu ihrem Maximum, dem bei der Weiterführung ein rascher Abfall und eine Braunfärbung der Emulsion durch die Zersetzungsprodukte der Hydroperoxyde folgte. Der Maximalgehalt an aktivem Sauerstoff betrug nur rund 12% von der zur quantitativen Bildung des Trihydroperoxydes (II) erforderlichen Menge. Der die Oxydationsapparatur verlassende überschüssige Sauerstoff wurde durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, in welcher sich nach dem beendeten Versuch Aceton als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen ließ. Wir bemerkten auch an den von uns isolierten Hydroperoxyden bei Einwirkung von Licht eine Braunfärbung unter Abspaltung von Aceton.

Infolge der für diese Untersuchung nur begrenzt verfügbaren Zeit konnten wir in diesem Falle nicht erörtern, ob die frühzeitig einsetzende Spaltung der bei der „photo-induzierten“ Autoxydation gebildeten Hydroperoxyde durch die UV-Bestrahlung oder durch die während der Oxydation erfahrungsgemäß entstehenden, hier jedoch nicht neutralisierten Säuren, verursacht sein kann. Das erwähnte Autoxydationsverfahren bei 110° bezweckt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und vermindert die verstärkte Explosionsgefahr durch Zusatz von nur soviel Wasser oder Wasserdampf, daß die stark alkalisch gehaltene flüssige Phase stets homogen bleibt. In unseren Versuchen versetzten wir demgemäß Triisopropyl-benzol (I) mit wenig konzentrierter Natronlauge und leiteten bei 110° unter Rühren und Rückfluß Sauerstoff ein. Erst nach einer vielstündigen Induktionsperiode begann dann die Peroxydbildung auffällig rasch, erreichte mit 8% ihr Maximum und sank dann ziemlich schnell bis zum Nullwert ab. Nach diesem Verfahren absorbierte das eingesetzte Triisopropyl-benzol (I) nur 17% der zur vollständigen Bildung des Trihydroperoxydes (II) notwendigen Sauerstoffmenge. Insofern führten wir bei allen weiteren Versuchen die Autoxydation nur noch in Emulsion durch. Die verminderte Autoxydation kann möglicherweise auf der gleichen Ursache beruhen, die M. S. KHARASCH<sup>19</sup>) am Cumolhydroperoxyd (VI) beobachtete. Er fand, daß bei 90° das in Gegenwart von starken Laugen gebildete Anion  $\text{RO}_2^-$ —des Cumolhydroperoxyds (VI) gegenüber undissoziiertem Cumolhydroperoxyd oxydierend wirkt und dieses in Dimethylphenyl-carbinol, Benzoesäure und anderen noch unbekanntem Produkten abbaut.

---

<sup>19</sup>) M. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG u. B. BISCHOF, J. org. Chem. 17, 207 (1952).

Die nachstehende graphische Darstellung zeigt den unterschiedlichen Verlauf der Autoxydation nach den drei geschilderten Verfahren.

Die Aufarbeitung flüssiger Rohoxydate, wie sie die Autoxydation bei Verwendung von nicht absolut reinem Triisopropyl-benzol (I), oder eine an sich normale, jedoch unter dem Maximum des Peroxydgebalt

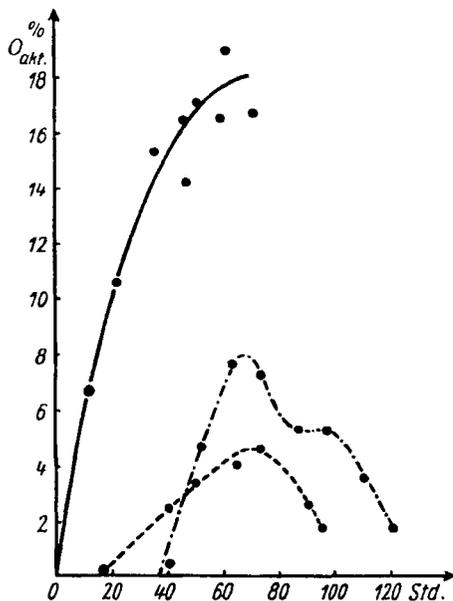


Abb. 1. ——— Autoxydation unter UV-Bestrahlung (90°), - · - · - Autoxydation bei 110°, ——— Autoxydation in Emulsion. Es wurden die Peroxydgebalt des hier angegebenen, in Emulsion durchgeführten Ansatzes von Prozent aktivem Sauerstoff der Emulsion auf Prozent aktivem Sauerstoff des darin enthaltenen Triisopropyl-benzols (I) umgerechnet

beendete Autoxydation — z. B. zur Gewinnung von Dihydroperoxyd (VIII) — ergibt, erfolgt durch das Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit vorgekühlter 30–50proz. Natronlauge. Dabei scheiden sich die Natriumsalze der Hydroperoxyde aus; sie lassen sich nur sehr schwer und unter erheblichen Verlusten durch mehrfaches Aufschlämmen in Leichtbenzin, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther von schwerabtrennbaren, schmierigen Begleitstoffen befreien. Wird dann in die wäßrige Suspension der Natriumverbindungen Kohlendioxyd eingeleitet, oder die berechnete Menge Essigsäure eingetragen, so entstehen die freien Hydroperoxyde. Da Mono- (IX), Di- (VIII) und Trihydroperoxyd (II) verschieden starke Acidität besitzen, lassen sie sich durch getrennte Behandlung mit 10- und 45proz. Natronlauge teilweise trennen. Wir haben es indessen vor-

gezogen, für ihre Darstellung die Autoxydation des Triisopropyl-benzols (I) so zu beeinflussen, daß entweder nur das Mono- (IX), Di- (VIII) oder Trihydroperoxyd (II) als Hauptreaktionsprodukt entsteht. Die fortlaufende Bestimmung des aktiven Sauerstoffes gewährte uns hierbei nicht zuverlässige Schlüsse auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu ziehen. Wir haben daher systematisch verschieden hoch autoxydierte Ansätze in präparativer Weise mit Natriumsulfit reduziert. Die Menge der so erhaltenen tertiären Alkohole gab uns Hinweise, bis

zu welchem Peroxydgehalt zu oxydieren ist, um im wesentlichen jeweils nur eines der drei Hydroperoxyde zu erhalten:

1. Für die Darstellung des Trihydroperoxydes (II) wird Triisopropyl-benzol (I), wie erwähnt, in Emulsion bis zu einem Gesamtperoxydgehalt von 6–10% oxydiert. Nach dem Erkalten ist das Rohoxydat mehr oder weniger fest; durch Umkristallisieren aus Benzol wird das Trihydroperoxyd (II) gereinigt, geringe Mengen an ursprünglich vorhandenem Dihydroperoxyd (VIII) enthält das Lösungsmittel.

2. Bei der Darstellung des Dihydroperoxydes (VIII) oxydierten wir das Triisopropyl-benzol (I) ohne Emulgator, sonst wie unter Nr. 1 bis zu einem Peroxydgehalt von 8–10% der oberen organischen Schicht. Aus dem Rohprodukt wurde noch vorhandenes Triisopropyl-benzol (I) im Hochvakuum abdestilliert und aus dem Rückstand durch Zugabe von Leichtbenzin das Dihydroperoxyd (VIII) kristallinisch ausgeschieden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzolgemisch ist es bereits für die weitere präparative Verarbeitung genügend rein.

3. Das Monohydroperoxyd (IX) entsteht ähnlich dem Dihydroperoxyd (VIII), jedoch durch mäßigere Autoxydation, bis zu 3–5% Peroxydgehalt der oberen organischen Schicht. Das Rohprodukt ist fast nur Monohydroperoxyd (IX), es ist durch fraktionierte Hochvakuumdestillation rein zu erhalten. Sofern die Autoxydation zu mehr als 5% Peroxydgehalt führt, bleibt das in stärkerem Maße entstehende Dihydroperoxyd (VIII) bei der nachfolgenden Destillation im Rückstand, zwingt zu einer Erhöhung der Badtemperatur und kann gegebenenfalls eine lebhafte, bzw. gefährliche Zersetzung der Hydroperoxyde verursachen.

Bei unseren Versuchen zur Säurespaltung des Trihydroperoxydes (II) nach den Angaben von H. HOCK und S. LANG<sup>3)</sup>, erhielten wir nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ein dunkelbraunes Harz, jedoch nicht das erwartete Phloroglucin (III), obwohl in der wäßrigen Phase Aceton (IV) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisbar war<sup>8)</sup>. Aus dem Trihydroperoxyd (II) erhielten wir schließlich Phloroglucin (III), als wir in eine vorgelegte Eisessig-Perchlorsäure-Mischung die acetonische oder methanolische Lösung des Hydroperoxydes unter Rührung und Kühlung langsam zutropfen ließen. Eine Steigerung der Ausbeute bis zu 45% d. Th. erhielten wir bei sonst gleicher Arbeitsweise durch Anwendung von konzentrierter Salzsäure als Protonen lieferndes Mittel; noch ungeklärt sind jedoch die Ursachen für zuweilen auch erheblich geringere Ausbeuten bei an sich sonst gleicher Arbeitsweise. Wir bemühten uns noch, die Konstitution des Trihydroperoxydes durch die Bestimmung der Hydroperoxydgruppen sicherzustellen. Ein Ver-

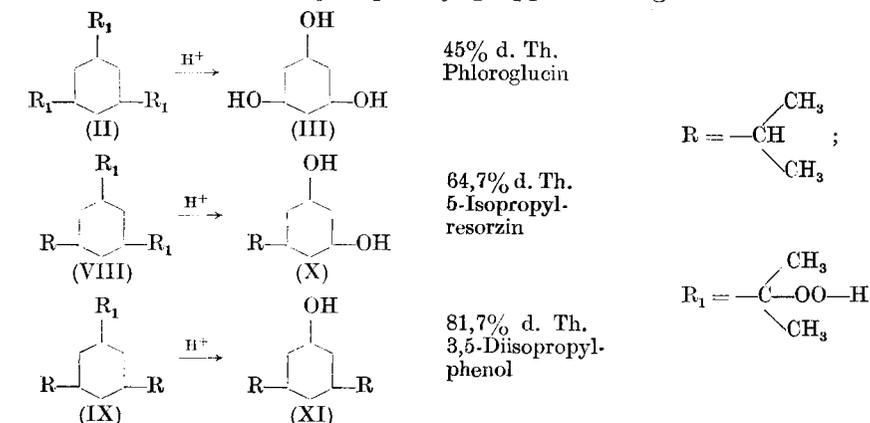
esterungsversuch nach CRIGEE mit p-Nitrobenzoesäure<sup>20)</sup> und die volumetrische Bestimmung mit Bleitetracetat<sup>21)</sup> gelangen uns nicht. Obwohl W. TREIBS<sup>22)</sup> einer Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF wenig Bedeutung beimißt, lagen unsere Werte mit 0,967 für das Tri- (II) und mit 1,037 für das Dihydroperoxyd (VIII) doch verhältnismäßig gut. Die spätere Darstellung eines dreiwertigen tertiären Alkohols aus dem Trihydroperoxyd (II) bestätigte uns die angenommene Konstitution der Ausgangsverbindung. Die bei der Säurespaltung entstehenden harzigen Nebenprodukte veranlaßten uns, die Voraussetzung ihrer Bildung zu ermitteln. Wir zogen die folgenden drei Ursachen in Erwägung:

1. Die Oxydation des bereits gebildeten Phloroglucins (III) durch noch nicht umgesetztes Trihydroperoxyd (II).

2. Die Kondensation des Phloroglucins (III) mit dem gleichzeitig gebildeten Aceton (IV).

3. Die im Vergleich zu einem „einwertigen“ Hydroperoxyd wahrscheinlich erschwerte Umlagerung (vgl. S. 280, Schema I, Stufe 3).

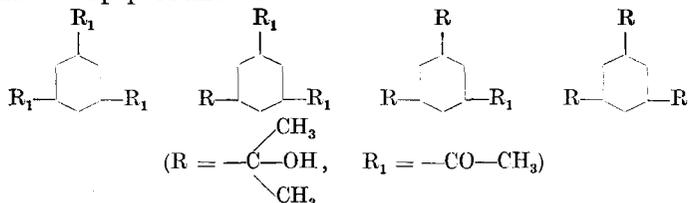
Die unter 1. und 2. vermuteten Gründe erkannten wir als nicht zutreffend. Als die Säurespaltung in Gegenwart von überschüssigem Hydrochinon durchgeführt wurde, konnte kein Chinhydron festgestellt werden, was jedoch entstanden sein müßte, wenn das Hydroperoxyd oxydierend wirkt. Andererseits zeigten sich unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Säurespaltung (in Eisessig oder salzsaurer Lösung bei gleicher Zeitdauer), daß Phloroglucin (III) und Aceton (IV) unverändert bleiben. Insofern glauben wir, daß unsere dritte Vermutung die Bildung dieser Harze erklärt, zumal bei der Säurespaltung des Di- (VIII) und Monohydroperoxyds (IX) die Ausbeuten an den entsprechenden Phenolen mit abnehmender Zahl der Hydroperoxydgruppen ansteigen:



<sup>20)</sup> R. CRIGEE, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 22 (1944). — <sup>21-22)</sup> s. S. 287.

Das noch unbekannte 5-Isopropylresorzin (X) und das ebenfalls unbekannte 3,5-Diisopropyl-phenol (XI) ließen sich gut zu den entsprechenden p-Nitobenzoaten verestern.

Die Spaltung des Trihydroperoxydes (II) mit Ferrosalz läßt nach M. S. KHARASCH<sup>14)</sup> neben Methanol und gasförmigen Substanzen die Bildung von vier Verbindungen voraussehen, von denen das Triacetylbenzol das Hauptprodukt sein müßte:



Hierbei beobachteten wir, daß katalytische Mengen Ferrosulfat, selbst bei Wasserbadtemperatur, keinen vollständigen Umsatz herbeiführen. Er ließ sich indessen mit der äquivalenten Menge Ferrosalz und 12stündigem Rühren der Reaktionsflüssigkeit bei Raumtemperatur bewirken. In dem mit Chloroform extrahierten ölig-viskosen Reaktionsgemisch ließen sich Keto- und tertiäre Hydroxylgruppen nachweisen; eine Trennung und Identifizierung der Inhaltsstoffe konnten wir mangels Zeit nicht ausführen. Die gleichartige Spaltung des Dihydroperoxydes (VIII) ergab in geringer Ausbeute das noch unbekannte 1,3-Diacetyl-5-isopropylbenzol, von dem uns die Darstellung eines Mono- und eines Bis-2,4-dinitrophenylhydrazons gelang. Die während der Reaktion gebildeten Gase sind brennbar; entstandenes Methanol wurde durch Oxydation zu Formaldehyd und dessen gelbes Kondensationsprodukt mit Phloroglucin nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf entspricht damit dem von M. S. KHARASCH angegebenen Mechanismus. Die Spaltung des Monohydroperoxydes (IX) mit Ferrosalz konnten wir wegen äußerer Schwierigkeiten nicht durchführen. Sie dürfte in verhältnismäßig glatter Reaktion zum 3,5-Diisopropylacetophenon führen, jener Substanz, die wegen ihres Geruches nach Moschuskörneröl in der Riechstoffindustrie Verwendung findet<sup>23)</sup>.

Die Reduktion der drei Hydroperoxyde (II), (VIII) und (IX) mit Natriumsulfit verläuft zum Teil mit quantitativen Ausbeuten.

Die so erhaltenen tertiären Alkohole (XII, XIII, XIV) ließen sich zufolge ihrer geringen Veresterungsgeschwindigkeit nach der speziellen Methode von A. SPASSOW<sup>24)</sup> nicht in die entsprechenden Acetate über-

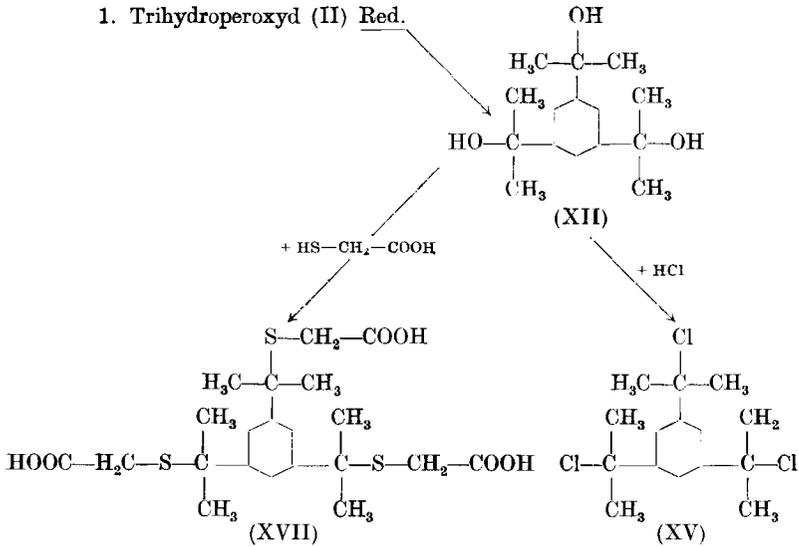
<sup>21)</sup> W. EGGERSGLÜSS, Org. Peroxyde Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie Ingenieur Technik“ Nr. 61, S. 70.

<sup>22)</sup> W. TREIBS, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 438 (1951). — <sup>23)</sup> DRP. 502 333.

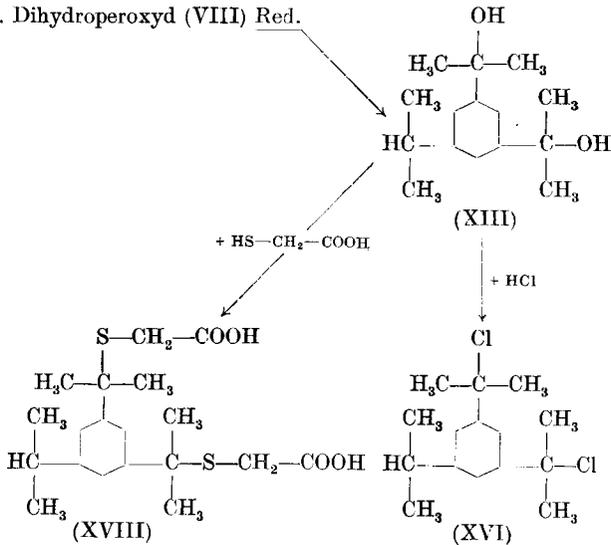
<sup>24)</sup> A. SPASSOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1926 (1937).

führen. Die Chloride (XV, XVI) sind zwar leicht zugänglich, neigen jedoch unter Abspaltung von Salzsäure,  $\alpha$ -Methylstyrole zu bilden und lieferten uns unbefriedigende Analysenwerte. Nach B. HOLMBERG<sup>25)</sup> gelang uns zur Charakterisierung der tertiären Alkohole (XII, XIII, XIV) die Darstellung von Thioäther mit Thioglykolsäure (XVII, XVIII, XIX), womit die Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen und damit zugleich die Zahl der ursprünglichen Hydroperoxydgruppen erkennbar ist. Die Herstellung dieser Derivate erläutert die folgende Zusammenstellung:

1. Trihydroperoxyd (II) Red.

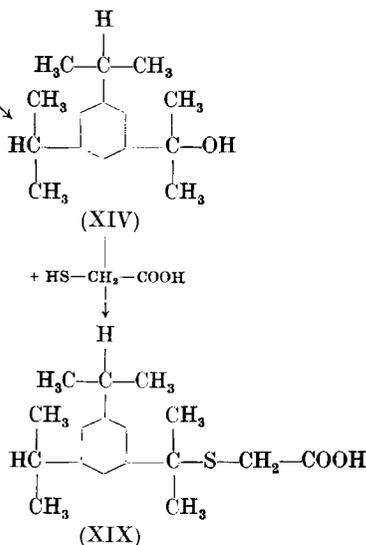


2. Dihydroperoxyd (VIII) Red.



<sup>25)</sup> B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. **141**, 99 (1934).

## 3. Monohydroperoxyd (IX) Red.



## Beschreibung der Versuche

## Die Darstellung von 1,3,5-Triisopropyl-benzol (I)

In einem 4-Liter-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Thermometer, einem bis zum Boden reichenden Einleitungs- und einem Gasableitungsrohr, ferner mit einer an das Gasableitungsrohr angeschlossenen, mit Wasser gefüllten Waschflasche versehen war, wurden 1100 g trockenes Benzol und 70 g Aluminiumchlorid eingewogen. Technisches Propylen wurde anfangs in langsamen Strom, später bei wachsender Aufnahmefähigkeit des Reaktionsgemisches mit größer werdender Geschwindigkeit eingeleitet. Den Kolben verließen dabei die in dem Propylen enthaltenen Fremdgase, die in Abständen von 10 bis 20 Sekunden mit 2 bis 3 Blasen entwichen. Die Reaktionstemperatur wurde durch äußere Wasserkühlung zwischen 35 und 40° gehalten. Erfahrungsgemäß konnte nach 5 bis 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 1500 g Propylen (= 84,3% der berechneten Menge) festgestellt werden. In diesem Zustand wurde die Propylierung abgebrochen, dem Reaktionsgemisch portionsweise 600 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und eine Stunde weitergerührt. Das Wasser wurde sorgfältig abgetrennt, das Rohprodukt zweimal über eine 1 m hohe, mit Raschigringen gefüllte Kolonne destilliert und die Fraktion von 233 bis 236°/760 mm verwendet: 1190 g 1,3,5-Triisopropyl-benzol (I) (= 41,4% d. Th., bez. auf Benzol).

$$n_D^{20}: 1,4891 \quad d_4^{25}: 0,85126.$$

## Die „photo-induzierte“ Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I)

Die verwendete senkrecht stehende Apparatur aus „Jenaer Gerätéglass 20“ bestand aus einem Rohr von 12 cm Länge und 6 cm Durchmesser, an dessen oberem Ende ein Schliff zum Aufsetzen eines Rückflußkühlers und ein Stutzen zur Einführung des Thermometers angebracht waren. Am unteren Ende war zur Verteilung des einzuleitenden Sauerstoffs eine Fritte (G 1, Durchmesser 1 cm) eingeschmolzen. Für die Beheizung sorgte eine eingebaute Dampfschlange. Der den Kühler verlassende, unverbrauchte Sauerstoff wurde durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Als Strahlungsquelle diente eine in 10 cm Abstand befindliche Osram-UV-Lampe (HQS 300, 75 Watt).

In dieser Apparatur wurden 330 cm<sup>3</sup> Triisopropyl-benzol (I) im kontinuierlichen Sauerstoffstrom bei 90° autoxydiert, wobei die Peroxydkonzentration durch in gewissen Zeitabständen entnommenen Proben titrimetrisch ermittelt wurde (vgl. hierzu S. 291).

Nachdem das Maximum des Peroxydgehaltes (4,58%) überschritten war, färbte sich die zuvor farblose Flüssigkeit bei Weiterführung der Autoxydation infolge Zersetzung über gelb nach braun. In der der Apparatur nachgeschalteten Waschflasche ließ sich Aceton als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen: Schmp. 125°, Mischschmp. 125°.

Oxydationsdauer in Stunden	Gehalt an akt. Sauerstoff in Gew.-%
17	0,21
25	0,7
40	2,5
50	3,35
65	4,15
74	4,58
91	2,62
96	2,22

#### Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) bei 110°

Die Ausführung des Versuches geschah in einem 500-cm<sup>3</sup>-Dreihalskolben mit aufgesetztem Kugelkühler und durchgehendem KPG-Rührer, Thermometer und einem bis zum Boden reichenden Gaseinleitungsrohr mit angeschmolzener Fritte (G 1, Durchmesser 1 cm). Zur Ableitung des unverbrauchten Sauerstoffs war an dem obersten Teil des Kühlers eine Öffnung angebracht. Die Kühlung bewirkte außer der Kondensation des Wasserdampfes eine Verminderung der Verluste an mitgerissenem Triisopropylbenzol (I) und verhinderte darüber hinaus einen Angriff auf das wasserlösliche Schmiermittel der Rührerhülle. Eine vor dem Einleitungsrohr befindliche, mit Wasser gefüllte Waschflasche gestattete die Beurteilung des eingeleiteten Sauerstoffstromes. Die Beheizung erfolgte durch ein elektrisches Heizbad mit Kontaktthermometer.

Der Kolben wurde mit 240 cm<sup>3</sup> 1,3,5-Triisopropyl-benzol (I) und 5 cm<sup>3</sup> 30proz. Natronlauge beschickt und dann bei 110° ( $\pm 1^\circ$ ) unter schnellem und gleichmäßigem Rühren ein langsamer Sauerstoffstrom (4 Blasen/sec.) eingeleitet. Die während der Autoxydation verbrauchte Natronlauge wurde aller 24 Stunden durch Zugabe von je 1 cm<sup>3</sup> nachgeliefert und die Zunahme des Peroxydgehaltes jodometrisch bestimmt:

Autoxydationsdauer in Stunden	Gehalt an aktivem Sauerstoff in Gew.-%
17,5	0,00
25	0,00
40	0,49
52,5	4,7
64	7,7
74	6,85
78	5,62
87,5	5,25
97,5	5,25
112	4,06
122	2,28

### Titration zur Bestimmung des Peroxygehaltes

0,1–0,2 g genau eingewogene Substanz werden in 20 ml Isopropanol gelöst, 1 ml Eisessig und 1 ml konzentrierte Kaliumjodidlösung zugesetzt und 15 Minuten auf dem Dampfbad gekocht. Nach 15 Minuten Stehens im Dunkeln wird das freie Jod mit  $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

### Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) zum 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-benzol (II)

In der im vorletzten Versuch beschriebenen Apparatur wurden 500 cm<sup>3</sup> Sodalösung vom  $p_H$  8–10 und 300 cm<sup>3</sup> Triisopropyl-benzol (I) nach Zugabe von 1 g Trihydroperoxyd (II) und 0,5 g Emulgator (z. B. Natriumstearat) bei 85° ( $\pm 1^\circ$ ) autoxydiert. Der während der Reaktion ständig kontrollierte  $p_H$ -Wert wurde durch Zusatz kleiner Mengen konzentrierter Sodalösung in dem genannten Bereich gehalten und die Zunahme des Peroxydgehaltes der Emulsion jodometrisch ermittelt. Die bei jedem Ansatz durchgeführte graphische Darstellung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit gestattete die rechtzeitige Erkennung des Maximums. Sobald dieses erreicht war, was in der Regel nach 72 Stunden geschah, wurde die Autoxydation abgebrochen.

Beispiel für eine Aufarbeitung:

Ein Ansatz mit einem Gehalt von 9,45% peroxydischen Sauerstoff wurde noch heiß aus dem Reaktionskolben in ein Becherglas überführt. Dabei trat sofortige Trennung in zwei Schichten ein und nach 24stündigem Stehen im Dunkeln bei Raumtemperatur hatten sich die Hydroperoxyde als zusammenhängende Kristallmasse abgeschieden. Die überstehende Sodalösung wurde abdekantiert, die Substanz zerkleinert, in 600 cm<sup>3</sup> siedendem Benzol gelöst und das von dem Kristallkuchen eingeschlossene Wasser von der noch heißen Benzollösung abgetrennt. Nach dem Erkalten waren 113 g (= 30% d. Th.; bezogen auf Triisopropyl-benzol (I)) Trihydroperoxyd (II) vom Schmelzpunkt 132° auskristallisiert, aus deren Filtrat durch Zusatz von 750 cm<sup>3</sup> Leichtbenzin weitere 34 g eines Gemisches von Tri- (II) und Dihydroperoxyd (VIII) erhalten wurden.

Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde die Verbindung (II) rein erhalten und schmolz bei 139–140°, sie färbte sich bei Lichteinwirkung innerhalb 1–2 Tagen braun, im Dunkeln erst nach ein bis mehreren Wochen. Das dabei frei werdende Aceton (IV) war am Geruch erkennbar.

$C_{15}H_{24}O_6$  (300,34)

Ber.: C 59,95 H 8,05

Gef.: C 59,90 H 7,86, Mol.-Gew. 294, akt. Wasserstoff 0,967.

### Die Darstellung von Phloroglucin (III) durch Säurespaltung des 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-benzols (II)

Unter Eiskühlung und lebhaftem Rühren wurde die Lösung von 18 g Trihydroperoxyd (II) in 30 cm<sup>3</sup> Aceton in einem mit Thermometer versehenen Dreihalskolben zu 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure zugetropft. Dabei wurde die Tropfgeschwindigkeit so gehalten, daß die Reaktionstemperatur 20° nicht überstieg.

Die mit dem ersten Tropfen beginnende Verfärbung war nach beendeter Zugabe der Acetonlösung in ein dunkles Weinrot übergegangen. Gleichzeitig schieden sich rote, anfangs schmierige, später härter werdende Produkte ab. Aceton und Salzsäure wurden im Wasserstrahlvakuum abgesaugt bzw. abdestilliert. Der im Kolben verbliebene feste Rückstand wurde bei 100°/12 mm über Ätznatron getrocknet; 7,1 g, braunes Rohprodukt,

das nach einmaliger Umkristallisation aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und anschließender Trocknung 3,4 g reinweißes Phloroglucin (III) (= 45% d. Th.) vom Schmp. 200° (Literaturangabe: 200 bis 209°) ergab. Der Mischschmelzpunkt blieb ohne Depression.

$C_6H_6O_3$  (126,11)  
Ber.: C 57,12 H 4,97  
Gef.: C 56,97 H 5,38.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 1,2 g des so gewonnenen Phloroglucins (III) in Pyridin mit Acetanhydrid zum Phloroglucintriacetat umgesetzt; 1,8 g nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol.

Schmp. 105–106° (Literaturangabe: 104–106°).  
Mischschmelzpunkt blieb ohne Depression.

$C_{12}H_{12}O_6$  (252,22)  
Ber.: C 57,14 H 4,80  
Gef.: C 57,42 H 4,77.

### Die Reduktion des 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-benzols (II): 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-benzol (XII)

40 g Trihydroperoxyd (II) wurden unter Rühren in 200 cm<sup>3</sup> Wasser von Raumtemperatur suspendiert und innerhalb 20 Minuten die Lösung von 75 g Natriumsulfit (84proz.) in 300 cm<sup>3</sup> Wasser zugetropft. Diese exotherme Reaktion wurde zwischen 45 und 50° durchgeführt und nach beendeter Zugabe der Natriumsulfitlösung noch eine Stunde bei Normaltemperatur und weitere 3 Stunden bei 80° gerührt. Das nach dem Erkalten der Lösung kristallisierte Rohprodukt wurde abgesaugt, pulverisiert und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet: 27 g vom Schmp. 142°. Aus dem Filtrat wurden durch Perforierung mit Äther weitere 6,5 g erhalten, so daß schließlich die Ausbeute quantitativ war. Die Verbindung löst sich in den niederen aliphatischen Alkoholen, in Aceton und Essigester leicht, in Äther mäßig und in Tetrachlorkohlenstoff kaum. Aus Benzol oder Chloroform kristallisiert sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 150–152°.

$C_{15}H_{24}O_3$  (252,34)  
Ber.: C 71,39 H 9,76  
Gef.: C 71,60 H 9,97, Mol.-Gew. 248.

### Die Veresterung des 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-benzols (XII) mit Salzsäure: 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-chlormethyl)-benzol (XV)

In die Lösung von 10 g 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-benzol (XII) in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde in ziemlich lebhaftem Strom unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die nach ungefähr 20 Minuten sich bildenden farblosen Kristalle wurden sofort abgesaugt. Durch Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Wasser zu dem Filtrat konnte diese Ausbeute von 6 g um weitere 4,4 g erhöht werden (Gesamtausbeute: 85,3% d. Th.). Die Verbindung löst sich spielend in den gebräuchlichen Solventien. Zur Analyse wurden die aus Eisessig ausgefallenen Kristalle nach vorübergehender mehrstündiger Trocknung im Vakuum über Ätznatron benutzt: Schmp. 69–70°.

$C_{15}H_{21}Cl_3$  (307,7)  
Ber.: C 58,55 H 6,88 Cl 34,57  
Gef.: C 59,34 H 7,12 Cl 34,1, Mol.-Gew. 304.

Die Unstimmigkeiten in der C—H-Bestimmung erklären sich aus der Instabilität der Verbindung, die auch in trockener Atmosphäre ständig Salzsäure abspaltet.

### Die Umsetzung von 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-benzol (XII) mit Thioglykolsäure: 1,3,5-Tri-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\alpha$ -S-thioglykolsäure-methyl)-benzol (XVI)

12 g 1,3,5-Tri-(oxyisopropyl)-benzol (XII) wurden zusammen mit 20 g Thioglykolsäure und 500 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure 4 Stunden unter Rückfluß und intensivem Röhren gekocht. Das nach dem Erkalten in der Lösung enthaltene ölig-viskose, farblose Produkt wurde mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge zur Entfernung der Thioglykolsäure mehrere Male mit Wasser gewaschen und anschließend mit der berechneten Menge 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der abgetrennten alkalischen Schicht wurde nach Ansäuern mit 2 n-Salzsäure der Thioäther (XVI) wiederum in Äther aufgenommen, diese Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der ölige Rückstand bildete nach wenigen Stunden eine dichte, farblose Kristallmasse: 14,9 g (= 66% d. Th.). Aus wenig Benzol kristallisiert die Verbindung in derben, geruchlosen Kristallen vom Schmp. 127—128°.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (474,63)

Ber.: C 53,16 H 6,37 S 20,26

Gef.: C 53,62 H 6,39 S 20,4, Mol.-Gew. 478,5.

### Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) zum 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethylmethylhydroperoxyd)-5-isopropyl-benzol (VIII)

300 cm<sup>3</sup> Triisopropyl-benzol (I) und 500 cm<sup>3</sup> verdünnte Sodalösung wurden ohne Zusatz eines Emulgators aber unter der Darstellung des Trihydroperoxydes (II) analogen Bedingungen bis zu einem Peroxydgehalt von ungefähr 8—10% der oberen organischen Schicht autoxydiert. Von einem Ansatz mit 8,1% aktivem Sauerstoff wurde zur weiteren Aufarbeitung die wäßrige Lösung abgetrennt und von dem über Natriumsulfat getrockneten Rohprodukt 150 cm<sup>3</sup> überschüssiges Triisopropyl-benzol (I) bei 60—75°/0,002 mm abdestilliert. Aus dem 140 cm<sup>3</sup> betragenden Rückstand wurden durch Zusatz von 500 cm<sup>3</sup> Leichtbenzin nach 24stündigem Stehen 24 g Dihydroperoxyd (VIII) vom Schmp. 88° ausgefällt. Durch mehrmalige Umkristallisation aus einem Benzol-Benzin-Gemisch (1:3) wurde die Verbindung analysenrein erhalten und schmolz bei 97—98°. Sie ist wie das Trihydroperoxyd (II) vor allem unter Lichteinwirkung nur kurze Zeit beständig.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (268,34)

Ber.: C 67,13 H 8,94

Gef.: C 66,86 H 8,98, Mol.-Gew. 269, akt. Wasserstoff 1,037.

### Die Darstellung des 5-Isopropylresoreins (X) durch Säurespaltung des 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-5-isopropyl-benzols (VIII)

42 g Dihydroperoxyd (VIII) wurden in 150 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und innerhalb 20 Minuten unter Röhren und Kühlen zu einer Lösung von 10 cm<sup>3</sup> Perchlorsäure in 500 cm<sup>3</sup> Eisessig unter 20° zugetropf. Nach beendeter Zugabe war die Lösung gelb und zeigte keine Reaktion auf Peroxyde. Methanol und Aceton (IV) wurden im Wasserstrahlvakuum

entfernt und der Eisessig bei gleichem Druck zu  $\frac{2}{3}$  abdestilliert. Der rote, ölige Rückstand wurde mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, mit 200 cm<sup>3</sup> Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und danach der Äther abdestilliert. Im Hochvakuum destillierte die völlig farblos übergehende Verbindung bei 115°/0,02 mm und erstarrte in der Vorlage. Die Ausbeute betrug 15,4 g (= 64,7% d. Th.). Nach zweimaligem Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit Leichtbenzin zeigte das gut kristallisierende 5-Isopropylresorcin (X) den Schmp. 112–113° C und war analysenrein.

Die Substanz löst sich leicht in Wasser und gibt in dieser Lösung auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid eine tiefe blauviolette Färbung. Sie ist außerdem oxydationsempfindlich und färbt sich an der Luft bereits nach einer Stunde rot.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152,19)

Ber.: C 71,03 H 7,95

Gef.: C 70,90 H 7,91.

### Die Veresterung des 5-Isopropylresorcins (X) mit p-Nitrobenzoesäure: 5-Isopropylresorcin-di-(p-nitrobenzoat)

Die Lösung von 4 g 5-Isopropylresorcin (X) in 200 cm<sup>3</sup> Pyridin und jene von 10 g p-Nitrobenzoylchlorid in 30 cm<sup>3</sup> Pyridin wurden vereinigt und nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen ERLÉNMEYER-Kolben langsam unter Rühren und Kühlen in auf einen geringen Überschuß berechnete 10proz. Schwefelsäure eingetragen. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde nach 6 Stunden abgesaugt, viermal mit 50 cm<sup>3</sup> 10proz. Sodalösung verrichen, anschließend mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und schließlich aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 10 g (= 84,4% d. Th.). Nach wiederholter Umkristallisation und mehrstündigem Trocknen bei 60° über Ätznatron im Vakuum hatte die Verbindung den Schmp. 185–186° und war analysenrein.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (450,39)

Ber.: C 61,33 H 4,03 N 6,22

Gef.: C 61,02 H 4,00 N 6,49.

### Die Spaltung des 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-5-isopropylbenzols (VIII) zum 1,3-Diacetyl-5-isopropylbenzol

10 g Dihydroperoxyd (VIII) wurden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert und 75 cm<sup>3</sup> einer 1 n-Ferrosulfatlösung bei Raumtemperatur innerhalb 25 Minuten zugetroppt. Die Lösung färbte sich dabei über rot nach braun. Nach einstündigem Rühren hatte sich eine ölige Schicht über die Oberfläche verteilt. Es wurde noch weitere 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur gerührt und nach dem Erkalten das ausgefallene Eisen(III)-hydroxyd mit konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Das entstandene 1,3-Diacetyl-5-isopropylbenzol wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, dann mit wäßrigem Ammoniak gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Abdampfdruckstand — etwa 4 cm<sup>3</sup> gelbes Öl — wurde trotz häufigen Stoßens destilliert und zur CH-Bestimmung die Fraktion um 250°/6 mm verwendet. Die Substanz blieb auch nach Abkühlung in Eis-Kochsalz-Mischung flüssig.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204,26)

Ber.: C 76,44 H 7,89

Gef.: C 76,14 H 8,26.

**Die Darstellung des 1,3-Diacetyl-5-isopropyl-benzol-mono- und bis-2,4-dinitrophenylhydrazons**

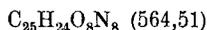
a) Die Lösung vom 0,5 cm<sup>3</sup> 1,3-Diacetyl-5-isopropyl-benzol in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde mit derjenigen von 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure vereinigt. Der sofort entstandene rötlich-gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals durch Lösen in Pyridin und Zusatz von Methanol umgefällt und gründlich mit Methanol gewaschen. Das trockene Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon hatte den Schmp. 157–158°.



Ber.: C 59,37 H 5,25 N 14,58

Gef.: C 59,00 H 5,46 N 14,86.

b) Das Filtrat von a) wurde portionsweise mit salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung obiger Konzentration versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Das abgesaugte, orangefarbene Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon aus siedendem Xylol umkristallisiert — hatte nach Waschen mit Alkohol den Schmp. 251–252°.

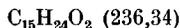


Ber.: C 53,12 H 4,30 N 19,85

Gef.: C 53,15 H 4,53 N 19,77.

**Die Reduktion des 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-methylhydroperoxyd)-5-isopropyl-benzols (VIII): 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-5-isopropyl-benzol (XIII)**

In einem mit Thermometer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurde unter Rühren zu der Lösung von 8,9 g Dihydroperoxyd (VIII) in 15 cm<sup>3</sup> Methanol eine solche von 15 g Natriumsulfit in 100 cm<sup>3</sup> Wasser innerhalb 10 Minuten zugetropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf 50° C. Es wurde bei langsam wieder abfallender Temperatur noch eine Stunde, danach eine weitere Stunde bei 70–80° gerührt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit 200 cm<sup>3</sup> Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Methanols mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Als Rückstand verblieben 7,1 g (= 92% d. Th.). Reduktionsprodukt mit dem Schmp. 113° C. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Benzol war die Verbindung analysenrein und schmolz bei 118,5–119,5°.



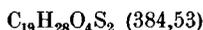
Ber.: C 76,22 H 10,33

Gef.: C 76,33 H 9,8, Mol.-Gew. 233,5.

**Die Umsetzung des 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-5-isopropyl-benzols (XIII) mit Thioglykolsäure: 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\alpha$ -S-thioglykolsäure-methyl)-5-isopropyl-benzol (XVIII)**

Die Mischung von 9,8 g 1-Isopropyl-3,5-di-(oxyisopropyl)-benzol (XIII), 12 g Thioglykolsäure und 600 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure wurde 4 Stunden unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Flüssigkeit mit 250 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und das Reaktionsprodukt mit 60 cm<sup>3</sup> 10proz. Natronlauge aufgenommen. Die abgetrennte alkalische Schicht wurde mit 2 n-Salzsäure angesäuert, wiederum mit 250 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert, die ätherische Lösung zur Entfernung der HCl wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, über Natrium-

sulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Die zurückbleibenden 12 g hochviskoses Öl widerstanden hartnäckig der Kristallisation. Nach einmonatigem Stehen im Kühlschrank war erst die Hälfte der Substanz fest geworden. Die abgesaugten Kristalle wurden in der eben ausreichenden Menge Benzol gelöst und nach Zugabe von Leichtbenzin (Kp. 40–60°) bis zur beginnenden Trübung der Kristallisation überlassen. Diese begann jedoch erst nach mehreren Wochen. Nach Trocknen bei Raumtemperatur im Vakuum zeigte die Verbindung den Schmp. 104–105°.



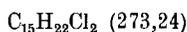
Ber.: C 59,34 H 7,34 S 16,67

Gef.: C 59,21 H 7,78 S 16,9, Mol.-Gew. 383,9.

### Veresterung des 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-5-isopropyl-benzols (XIII) mit Chlorwasserstoff: 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-chlormethyl)-5-isopropyl-benzol (XVI)

In die Lösung von 6 g 1,3-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-oxymethyl)-5-isopropyl-benzol (XIII) in 12 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff in lebhaftem Strom eingeleitet. Nach 5 Minuten begann sich unter Trübung der Lösung ein Öl abzuschneiden, nach weiteren 5 Minuten fand keine Absorption mehr statt. Die Gaseinleitung wurde beendet, die obere ölige Schicht abgetrennt, mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Von der abgetrennten ätherischen Lösung wurde, nachdem sie 2mal mit Wasser, einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet war, der Äther abdestilliert. Als Rückstand verblieben 5,2 g farbloses Öl, das — obwohl es einen ziemlich konstanten Siedepunkt zeigte (Kp. 140–142°/13 mm) — nach der Destillation einen um über 50% zu niedrigen Chlorgehalt besaß (11,34% Cl).

In einem zweiten Ansatz wurde daher die vom Eisessig abgetrennte ölige Flüssigkeit durch einen trockenen Luftstrom vom gelösten Chlorwasserstoff befreit, mit reichlich Kaliumcarbonat vermenget und sofort über eine Fritte abgesaugt. Das Filtrat ergab bei der Chlor- und Molekulargewichtsbestimmung befriedigende Werte.

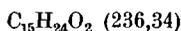


Ber.: Cl 25,95

Gef.: Cl 25,5, Mol.-Gew. 271.

### Die Autoxydation des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) zum 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-methylhydroperoxyd)-3,5-diisopropyl-benzol (IX)

Analog der Darstellung des Dihydroperoxydes (VIII) wurden 300 cm<sup>3</sup> Triisopropylbenzol (I) zu einem Peroxydgehalt von ungefähr 3–5% autoxydiert. Von einem Ansatz mit einem Gehalt von 4,2% aktivem Sauerstoff wurde die verdünnte Sodalösung abgetrennt und das über Natriumsulfat getrocknete Rohprodukt einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Die bei 95°/0,005 mm (Ölbadtemperatur: 110 bis 112°) übergehende, 36 cm<sup>3</sup> betragende Fraktion hatte der Brechungsindex  $n_D^{20}$ : 1,5055 und ergab die mit der Berechnung übereinstimmenden CH-Werte des Monohydroperoxydes (IX).



Ber.: C 76,92 H 10,24

Gef.: C 77,08 H 10,02, Mol.-Gew. 248.

**Die Darstellung des 3,5-Diisopropylphenols (XI) durch Säurespaltung des 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-methylhydroperoxyd)-3,5-diisopropyl-benzols (IX)**

Unter Rühren und Kühlen wurden zu der Lösung von 1 ml Perchlorsäure in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig eine solche von 13,5 g Monohydroperoxyd (IX) in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig innerhalb 10 Minuten zugetropft. Dabei stieg die Temperatur im Kolben nicht über 20°. Nach beendeter Reaktion war kein Peroxyd mehr nachweisbar. Im Wasserstrahlvakuum wurde das Aceton (IV) entfernt, 2/3 des Eisessigs abdestilliert und danach der Rückstand mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde 3mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem rotbraunen öligen Rohprodukt konnten durch Destillation 7,7 g (= 81,7% d. Th.) 3,5-Diisopropylphenol (XI) erhalten werden, die nach kurzem Verlauf bei 139 bis 140°/13 mm übergangen. Die Verbindung färbt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid-Lösung olivgrün. Die Analyse ergab trotz sorgfältiger Fraktionierung um etwa 0,8% zu niedrige Kohlenstoffwerte. Der p-Nitrobenzoesäureester, der in der gleichen Weise wie der entsprechende Diester des 5-Isopropylresorcins dargestellt wurde, zeigte nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol-Wasser (10:1) und nach Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid den Schmp. 102–103°.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N (327,36)

Ber.: C 69,70 H 6,46 N 4,28

Gef.: C 69,50 H 6,50 N 4,55.

**Die Reduktion des 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-methylhydroperoxyd)-3,5-diisopropyl-benzols (IX): 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-oxymethyl)-3,5-diisopropyl-benzol (XIV)**

Von 213 cm<sup>3</sup> öligem Rohoxydat des 1,3,5-Triisopropyl-benzols (I) mit einem Gehalt an aktivem Sauerstoff von 3,7% wurden im Hochvakuum 180 cm<sup>3</sup> überschüssiges Triisopropyl-benzol (I) bei 59–61°/0,0015 mm abdestilliert. Die 33 cm<sup>3</sup> Rückstand hatten einen Gehalt von 8,12% peroxydischem Sauerstoff. 31 cm<sup>3</sup> (= 27,9 g) dieses Monohydroperoxyd (IX)-Konzentrates wurden in 120 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und innerhalb 30 Minuten zu einer Lösung von 30 g Natriumsulfit in 300 cm<sup>3</sup> Wasser unter lebhaftem Rühren in einem mit Thermometer und Rückflußkühler versehenen Kolben zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf 50° an. Nach anschließendem vierstündigem Erhitzen auf dem Dampfbad war die Reaktion beendet. Die erkaltete Lösung wurde mit 250 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert, die ätherische Lösung zur weitgehenden Entfernung des Methanols mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibenden 23,4 g des gelben, öligen Reaktionsproduktes wurden dreimal fraktioniert und die 3. Fraktion der dritten Destillation – Kp. 76–77°/0,0015 mm – zur CH-Bestimmung benutzt. Diese Fraktion erstarrte nach mehreren Stunden und hatte den Schmp. 42,5–43,5°.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O (220,34)

Ber.: C 81,76 H 10,38

Gef.: C 81,73 H 10,61, Mol.-Gew. 221.

**Die Umsetzung von 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-oxymethyl)-3,5-diisopropyl-benzol (XIV) mit Thioglykolsäure: 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -S-thioglykolsäure-methyl)3,5-diisopropyl-benzol (XIX)**

3,9 g 1-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-oxymethyl)-3,5-diisopropyl-benzol (XIV), 3 g Thioglykolsäure und 200 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure wurden 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad gerührt.

Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Reaktionsprodukt kristallin abgeschieden. Es wurde abgesaugt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,2 g (= 100% d. Th.). Nach Lösen in der eben erforderlichen Menge Eisessig und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung kristallisierte die Verbindung in farblosen Stäbchen aus, die bei 77,5–78,5° schmolzen.

$C_{17}H_{26}O_2S$  (294,44)

Ber.: C 69,34 H 8,90 S 10,89

Gef.: C 69,52 H 8,72 S 10,89, Äquivalentgew. 292,9.

*Wolfen (Krs. Bitterfeld), VEB Farbenfabrik Wolfen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1956.