

Über die Zersetzung organischer Hydroperoxide in Gegenwart von Basen

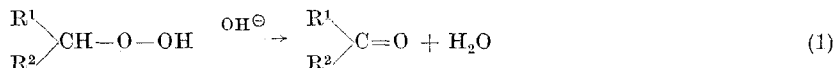
VON R. HOFMANN¹⁾, H. HÜBNER, G. JUST, L. KRÄTZSCH²⁾,
A. K. LITKOWEZ³⁾, W. PRITZKOW, W. ROLLE und M. WAHREN

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei den meisten sekundären Hydroperoxiden verläuft die Zersetzung in Gegenwart von Basen nicht einheitlich, neben Ketonen entstehen auch die entsprechenden Alkohole. Die Zersetzung sekundärer und tertiärer Hydroperoxide wird durch Basen beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeiten sind sehr schlecht reproduzierbar, und sie werden durch Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure stark herabgesetzt. Offenbar verläuft die Hydroperoxidzersetzung in Gegenwart von Basen meist nach einem radikalischen Mechanismus, wobei Spuren von Schwermetallionen als Katalysator wirken, während die Basen nur Cokatalysatoren sind. Abweichend vom allgemeinen Fall läßt sich bei Tetralin- und Äthylbenzolphydroperoxid eine ioniode Zersetzung nach einem E2-Mechanismus nachweisen. Für die durch Natronlauge katalysierte Zersetzung von α -deuteriertem Tetralinhydroperoxid wurde ein kinetischer Isotopieeffekt $k_H:k_D = 3,9$ gefunden.

MEDWEDEW und ALEXEJEWA stellten 1932 fest, daß Isopropylhydroperoxid durch Basen schnell zu Aceton zersetzt wird⁴⁾. HOCK benutzte die Basenzersetzung zur Überführung sekundärer und primärer Hydroperoxide in die entsprechenden Carbonylverbindungen^{5) 6)}. Dabei stellte er fest, daß die Reaktion nicht einheitlich nach



verläuft; neben den erwarteten Ketonen entstehen auch die entsprechenden Alkohole⁶⁾.

¹⁾ R. HOFMANN, Dissertation, TH Merseburg 1962.

²⁾ L. KRÄTZSCH, Diplomarbeit, TH Merseburg 1966.

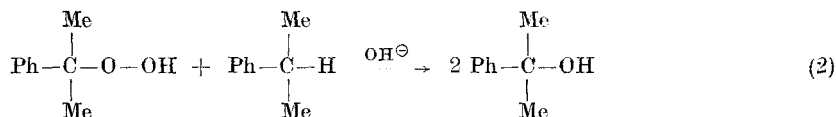
³⁾ Dr. A. K. LITKOWEZ, von 1966–1967 Aspirant an der TH Merseburg. Adresse: Lehrstuhl für organische Chemie des Polytechnischen Instituts, Lwow, UdSSR.

⁴⁾ S. S. MEDWEDEW u. E. N. ALEXEJEWA, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 133 (1932).

⁵⁾ H. HOCK u. W. SUSEMIHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 61 (1933).

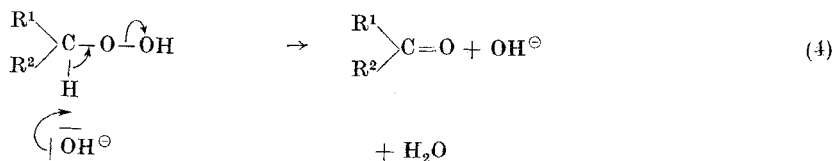
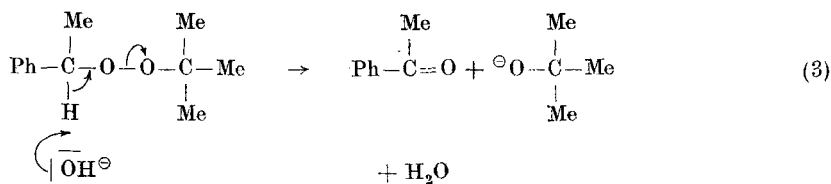
⁶⁾ H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 300 u. 1051 (1942).

Bei tertiären Hydroperoxiden ist eine Zersetzung zu Carbonylverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst nicht möglich, tertiäre Hydroperoxide galten deshalb noch 1950 als stabil gegenüber starken Basen⁷⁾. Tatsächlich wird aber auch Cumolhydroperoxid durch Natronlauge zersetzt; die Reaktion



hat technische Bedeutung als Teilschritt bei der Synthese von α -Methylstyrol. Mit dem Mechanismus der Reaktion hat sich NEMZOW beschäftigt⁸⁾⁹⁾; das wichtigste Ergebnis seiner Arbeiten ist die Erkenntnis, daß im System Cumolhydroperoxid/Natronlauge Radikale gebildet werden, mit denen man die Polymerisation von Styrol initiieren kann⁹⁾.

Die Zersetzung von sekundären Hydroperoxiden durch Basen ist nach KORNBLUM eine E2-Eliminierung, die der von ihm untersuchten Basenzersetzung von 1-Phenyläthyl-tert-butyl-peroxid entspricht¹⁰⁾¹¹⁾:



Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Säurezerersetzung von Hydroperoxiden¹²⁾ interessierte uns auch die Zersetzung in basischem

7) R. CRIGEE, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 508 (1950).

8) M. S. NEMZOW, J. J. RADTSCHENKO u. S. L. FISCHER, Chem. Wiss. u. Ind. (russ.) **2**, 306 (1957). W. A. BELAEW u. M. S. NEMZOW, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 3855 (1961); **31**, 3861 (1961); **32**, 3113 (1962).

9) W. A. BELAEW u. M. S. NEMZOW, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 3483 (1962).

10) N. KORNBLUM u. H. E. DE LA MARE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951); R. P. BELL u. A. O. McDougall, J. chem. Soc. (London) **1958**, 1697.

11) N. KORNBLUM u. S. L. CLARK, Diss. Abstracts **15**, 974 (1955).

12) W. PRITZKOW u. H. SCHAEFFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960). W. PRITZKOW u. K. H. GRÖBE, Chem. Ber. **93**, 2156 (1960). W. PRITZKOW u. R. HOFMANN, J. prakt. Chem. [4], **14**, 131 (1961). G. BURTZLAFF, U. FELBER, H. HÜBNER, W. PRITZKOW u. W. ROLLE, J. prakt. Chem. [4], **28**, 305 (1965).

Medium. Wir stellten fest, daß Cyclohexanhydroperoxid (1), 4-Hydroperoxy-n-heptan (2), Tetralinhydroperoxid (3), Äthylbenzolhydroperoxid (4) und Cumolhydroperoxid (5) in methanolischer Natron- oder Kalilauge viel

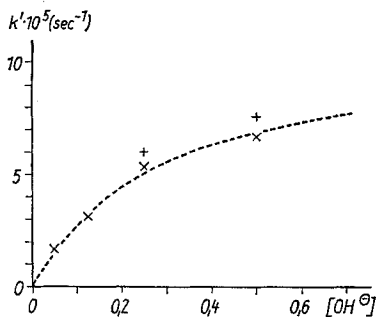


Abb. 1. Zersetzung von Tetralinhydroperoxid in methanolischer KOH (+) und methanolischer NaOH (x) bei 30°. Kurve berechnet mit $K = 4,11 \text{ Mol}^{-1}$, $k_2 = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

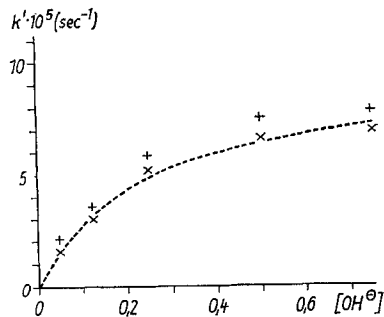


Abb. 2. Zersetzung von Äthylbenzolhydroperoxid in methanolischer KOH (+) und methanolischer NaOH (x) bei 40°. Kurve berechnet mit $K = 3,41 \text{ Mol}^{-1}$, $k_2 = 3,71 \cdot 10^{-4} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

schneller zerfallen als in reinem Methanol. Die kinetische Verfolgung der Reaktion lieferte nur beim Einsatz von **3** und **4** reproduzierbare Werte (Abb. 1 und Abb. 2), in den anderen Fällen streuten die pseudomonomolekularen Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung

$$RG = k' \cdot [\text{Hydroperoxid}] \quad (5)$$

bei einer gegebenen Basenkonzentration sehr stark, und sie waren in ungewöhnlichem Maße von der Art der eingesetzten Base abhängig (Abb. 3 und Abb. 4). In Anlehnung an die Arbeitsweise von DUKE und HAAS¹³⁾ bei der Basenzersetzung von Wasserstoffperoxid untersuchten wir den Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) auf die Basenzersetzung organischer Hydroperoxide. Bei **3** wurde gar kein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, **4** zersetzte sich in Gegenwart von Komplexon III etwas langsamer; bei den anderen Hydroperoxiden wurde die „Basenzersetzung“ bei 40° nahezu unterdrückt, und erst bei Temperaturerhöhung auf 70° ließ sich die Reaktion wieder verfolgen, wobei allerdings keine besser reproduzierbaren Werte erhalten wurden. Die genannten Befunde sprechen dafür, daß die „Basenzersetzung“ der Hydroperoxide **1**, **2** und **5** in Wirklichkeit eine durch Spuren von Schwermetallionen katalysierte Reaktion ist, bei

¹³⁾ F. R. DUKE u. T. W. HAAS, J. phys. Chem. **65**, 304 (1961).

der die Base nur die Funktion eines Cokatalysators besitzt. Diese Vorstellung erklärt die Befunde von HOCK, daß bei der Basenzersetzung sekundärer Hydroperoxide neben Ketonen stets die entsprechenden Alkohole gebildet werden⁶⁾. Sie ist zudem gut vereinbar mit dem Nachweis freier Radikale im System Cumolhydroperoxid/Natronlauge⁹⁾.

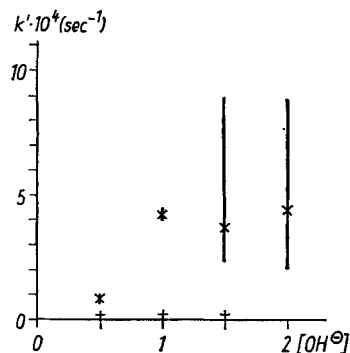


Abb. 3. Zersetzung von Cyclohexanhydroperoxid in methanolischer KOH (+) und methanolischer NaOH (x) bei 40°. Die Länge der Striche deutet die Streubreite der Ergebnisse an.

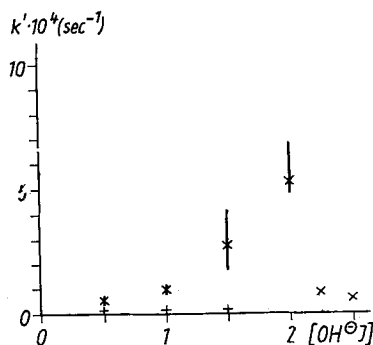


Abb. 4. Zersetzung von 4-Hydroperoxy-n-heptan in methanolischer KOH (+) und methanolischer NaOH (x) bei 40°. Die Länge der Striche deutet die Streubreite der Ergebnisse an.

Die Cokatalysatorfunktion von Basen läßt sich am besten dadurch deuten, daß die zum Elektronenaustausch nötige Komplexbildung zwischen Hydroperoxid und Schwermetallion leichter mit dem Hydroperoxid-anion als mit dem Hydroperoxid verläuft. Möglicherweise sind aber auch die Hydroxokomplexe der Schwermetalle aktivere Katalysatoren als die Aquokomplexe bzw. die Methanol-komplexe. Über die Art der wirksamen Schwermetallionen können wir keine Aussagen machen, die Submikroanalyse der von uns eingesetzten Basen ergab keine sicheren Ergebnisse. Die Hemmwirkung von Spuren an Äthylendiamintetraessigsäure ($\sim 10^{-3}$ Mol/l neben Basenkonzentrationen von 10^{-1} bis 1 Mol/l) läßt aber keine andere Deutung zu, als daß hier Spuren von katalytisch wirksamen Schwermetallionen komplexiert werden, wodurch ihre Aktivität um eine oder zwei Größenordnungen herabgesetzt wird.

Tab. 1 enthält die Produkte der „Basenzersetzung“ der von uns untersuchten Hydroperoxide. In Übereinstimmung mit HOCK⁶⁾ fanden wir neben den erwarteten Ketonen stets Alkohole mit unverändertem Kohlenstoffgerüst; der Anteil dieser Alkohole ist bei der Zersetzung von Tetralinhydroperoxid (3) und Äthylbenzolhydroperoxid (4) sehr gering, in allen

Tabelle 1

Zersetzung von Hydroperoxiden in methanolischer Natronlauge

Hydroperoxid	NaOH Mol/l	Komple- xon III Mol/l	Temp. °C	Keton Mol-%	Alkohol Mol-%	Me- thode ^{a)}
1 Cyclohexanhydroperoxid	2,0	—	40	22	b)	A
	2,0	0,001	70	10	b)	A
	2,0	0,001	90	13	b)	A
2 4-Hydroperoxy-n-heptan	0,5	—	70	25	75	B
	2,0	—	40	40	b)	A
	2,0	0,001	70	34	b)	A
3 Tetralinhydroperoxid	2,0	0,001	90	39	b)	A
	0,5	—	30	97	3	B
4 Äthylbenzolhydroperoxid	0,5	—	40	85	15	B
5 Cumolhydroperoxid	0,5	—	40	0 ^{e)}	b)	A
	2,0	0,001	70	0 ^{e)}	b)	A
	0,5	—	70	17 ^{e)}	80	B

^{a)} A: Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone; B: Gaschromatographie.

^{b)} Nicht bestimmt.

^{c)} Acetophenon.

anderen Fällen liegt er aber in der für radikalische Zersetzungen typischen Größenordnung¹⁴⁾. Die in Tab. 1 zusammengestellte Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen aus den kinetischen Untersuchungen überein: Tetralinhydroperoxid wird offenbar fast ausschließlich, Äthylbenzolhydroperoxid vorzugsweise nach einem ioniden Mechanismus zersetzt, bei Cyclohexanhydroperoxid, 4-Hydroperoxy-n-heptan und Cumolhydroperoxid läßt sich nur eine radikalische Zersetzung nachweisen. Nimmt man für Tetralin- und Äthylbenzolhydroperoxid die Gültigkeit des KORNBLUM-Mechanismus [E2-Eliminierung, Gl. (4)] an, dann müßte das Geschwindigkeitsgesetz

$$RG = k_2 \cdot [\text{OH}^\ominus] \cdot [\text{ROOH}] \quad (6)$$

erfüllt sein. Da die Hydroperoxid-Konzentration wegen der Salzbildung



¹⁴⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 (1956); Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956). W. PRITZKOW u. I. HAHN, J. prakt. Chem. [4], **16**, 287 (1962).

mit steigender Basenkonzentration sinkt, ist in erster Näherung ein Gesetz

$$RG = k_2 \cdot \frac{[\text{Hydroperoxid}] \cdot [\text{OH}^\ominus]}{1 + K [\text{OH}^\ominus]} \quad (8)$$

$$[\text{Hydroperoxid}] = [\text{ROOH}] + [\text{ROO}^\ominus], \quad (9)$$

$$K = \frac{[\text{ROO}^\ominus]}{[\text{ROOH}][\text{OH}^\ominus]} \quad (10)$$

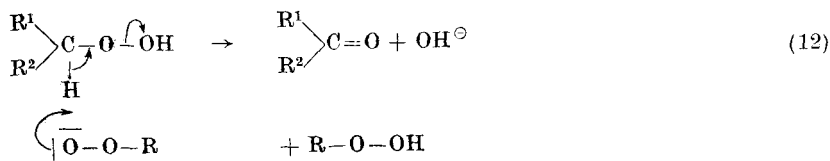
zu erwarten. Gesetz (8) ergibt bei niedrigen Basenkonzentrationen eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Basenkonzentration, bei hohen Konzentrationen an Base wird ein Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit

$$RG = \frac{k_2}{K} \cdot [\text{Hydroperoxid}] \quad (11)$$

erreicht.

Unsere kinetischen Untersuchungen an Tetralinhydroperoxid und Äthylbenzolhydroperoxid stimmen mit der theoretischen Voraussage überein: bei niedrigen OH^\ominus -Konzentrationen ist die pseudomonomolekulare Konstante k' [Gl. (5)] der Basenkonzentration proportional, bei höheren OH^\ominus -Konzentrationen biegt die Kurve k' gegen $[\text{OH}^\ominus]$ im Sinne einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ab (Abb. 1 und 2). Durch Ausgleichsrechnung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_2 [Gl. (8)] und die Gleichgewichtskonstanten K [Gl. (8) und (10)] bestimmen (Tab. 2). Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten führt zu den in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparametern, deren Größenordnung mit der Annahme eines E2-Mechanismus vereinbar ist.

Das Geschwindigkeitsgesetz (8) gilt nur, wenn man die Verringerung der OH^\ominus -Konzentration durch Reaktion (7) vernachlässigt (was nur bei hohem Überschuß $[\text{OH}^\ominus] > [\text{Hydroperoxid}]$ berechtigt ist) oder wenn man annimmt, daß das Hydroperoxid-Anion in Umsetzung (12)



mit derselben Geschwindigkeit reagiert wie das OH^\ominus -Icn in Umsetzung (4). Die gute Übereinstimmung zwischen den nach (8) berechneten Kurven und den Meßwerten (Abb. 1, 2 und 5) auch bei niedrigem $[\text{OH}^\ominus]$ beweist, daß die zweite Voraussetzung [gleiche Geschwindigkeitskonstanten für (4) und (12)] recht gut erfüllt sein muß.

Der E2-Mechanismus läßt beim Einsatz von α -deutierten Hydroperoxiden einen kinetischen Isotopieffekt erwarten, wie ihn KORNBLUM bei der

Tabelle 2

Kinetik der durch NaOH katalysierten Zersetzung von Tetralin- und Äthylbenzolhydroperoxid in 90proz. Methanol in Gegenwart von 0,001 Mol/l Komplexon III

Hydroperoxid aus	Temp. °C	$k_2 \cdot 10^4$ l/Mol · sec. nach Gl. (8)	ΔH^* kcal/Mol	ΔS^* cal/Mol · grd.
Tetralin ^{a)}	20	1,59	17,3	-17
	30	3,95		
	30	4,69		
	35	6,42		
	40	11,95		
α -D-Tetralin ^{a)}	30	1,22	18,0	-17
Äthylbenzol ^{b)}	30	1,45		
	40	3,71		
	50	9,84		

a) $K = 4,11 \text{ Mol}^{-1}$ [in Gl. (8)].

b) $K = 3,41 \text{ Mol}^{-1}$ [in Gl. (8)].

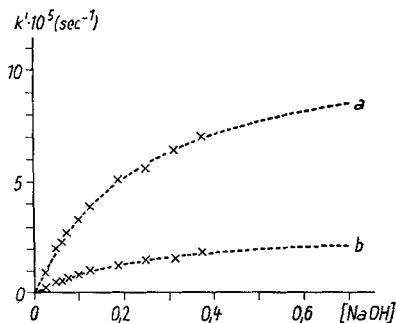


Abb. 5. Zersetzung von Tetralinhydroperoxid (a) und α -D-Tetralinhydroperoxid (b) in methanolischer NaOH bei 30°.

a) $K = 4,11 \text{ Mol}^{-1}$

$k_2 = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

b) $K = 4,11 \text{ Mol}^{-1}$

$k_2 = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

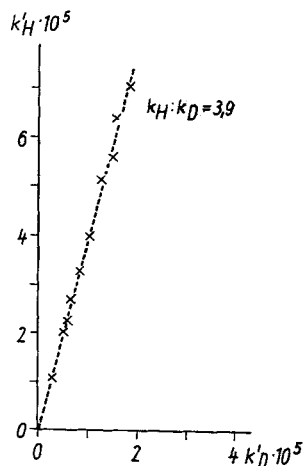
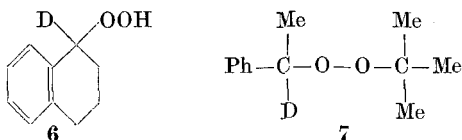


Abb. 6. Zersetzung von Tetralinhydroperoxid und α -D-Tetralinhydroperoxid in methanolischer NaOH bei 30°

Basenzersetzung von deuteriertem 1-Phenyläthyl-tert-butyl-peroxid (7) fand¹¹⁾. Wir verglichen die Zersetzungsgeschwindigkeit des deuterierten

Tetralinhydroperoxids (6) mit der der nicht markierten Verbindung 3

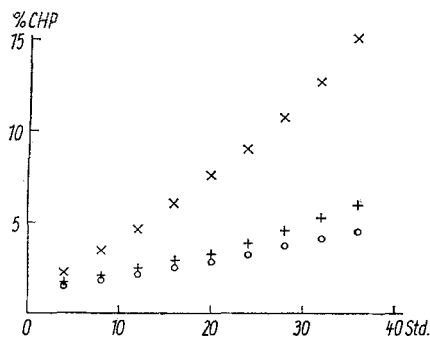


und fanden unabhängig von der Basenkonzentration $k_H:k_D = 3,9$ (Abb. 5 und Abb. 6). Dieser Wert ist gut vereinbar mit dem in Gl. (4) dargestellten E2-Eliminierungsmechanismus nach KORNBLUM, allerdings fanden KORNBLUM und CLARK¹¹⁾ bei der Zersetzung von 7 einen größeren Isotopieeffekt ($k_H:k_D = 6$).

Unsere Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine E2-Zersetzung von sekundären und primären Hydroperoxiden nur möglich ist, wenn die dabei aufzusplattendes C—H-Bindung nicht nur durch die Hydroperoxidgruppe, sondern noch durch einen weiteren Rest (in unseren Beispielen einen Arylrest) acidifiziert ist. In allen anderen Fällen verläuft die Zersetzung von Hydroperoxiden in Gegenwart von Basen radikalisch, als Katalysatoren wirken Schwermetallspuren, und die Base hat nur die Funktion eines Cokatalysators. Der Befund, daß Basen bei der radikalischen Zersetzung von

Abb. 7. Oxydation von Cumol in wäßriger Emulsion bei 90°.

- × mit K_2CO_3 und Stearinsäure
- + mit K_2CO_3 , Stearinsäure und Komplexon III
- ohne Zusatz



Cumolhydroperoxid als Cokatalysatoren wirken, läßt eine Deutung des beschleunigenden Einflusses von wäßrigen Alkalilösungen bei der Autoxydation von Cumol¹⁵⁾ zu. Tatsächlich läßt sich diese beschleunigende Wirkung weitgehend unterdrücken, wenn man dem Reaktionsmedium Äthylen-diamintetraessigsäure zusetzt und so die eigentlich katalytisch wirkenden Schwermetallionen bindet (Abb. 7).

¹⁵⁾ G. P. ARMSTRONG, R. H. HALL u. D. C. QUIN, J. chem. Soc. (London) 1950, 666.

Den Herren Dr. K. SMYKAL und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Hydroperoxide: Cyclohexanhydroperoxid (1)¹⁶) und 4-Hydroperoxy-n-heptan (2)¹⁷) wurden nach der Methode von WALLING und BUCKLER¹⁸) dargestellt; Tetralinhydroperoxid (3)¹⁹), Äthylbenzolhydroperoxid (4)²⁰) und Cumolhydroperoxid (5)²¹) wurden durch Autoxydation der Kohlenwasserstoffe gewonnen. Das deuterierte Tetralinhydroperoxid (6) wurde aus α -Tetralon dargestellt. α -Tetralon wurde mit LiAlD_4 in Äther reduziert; das gebildete α -Hydroxy- α -deutero-tetralin (Schmp. 31–32°) wurde nach der Methode von WILLIAMS und MOSHER²²) über den Methansulfonsäureester in das Hydroperoxid 6 überführt. Das Methansulfonat erwies sich als sehr zersetzlich; es wurde bei Temperaturen um -40° hergestellt und ohne Isolierung bei Temperaturen unter 0° mit 80proz. H_2O_2 umgesetzt.

Zu einem Gemisch aus 3,0 g (20 mMol) deuteriertem α -Tetralol, 2,3 g (20 mMol) Methansulfochlorid und 100 ml absolutem Äther gibt man bei -40° unter Rühren eine Lösung von 2,03 g (20 mMol) Triäthylamin. Innerhalb einiger Stunden läßt man auf 0° erwärmen, dann filtriert man das Triäthylaminhydrochlorid ab. Das ätherische Filtrat wird sofort unter Rühren bei -10° in ein Gemisch aus 4 ml 78proz. H_2O_2 , 50 ml absolutem Äther und 3,5 g NaHCO_3 eingetropfet. Nach einstündigem Rühren bei $0-10^\circ$ filtriert man, wäscht das Filtrat zweimal mit je 25 ml Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Der Äther wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand wird durch Verteilen zwischen Petroläther und 12proz. Natronlauge gereinigt¹⁷)²³). Das Hydroperoxid wird aus der Natronlauge-Lösung bei 0° mit 1 n H_2SO_4 in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Beim Abdampfen des Chloroforms im Vakuum verbleibt das Hydroperoxid im Rückstand. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther wird ein Produkt vom Schmp. 55° in 40proz. Ausbeute erhalten. Zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes wurden etwa 200 mg des Hydroperoxids in einem Makroverbrennungsrohr über Kobaltoxid auf Korund und Silberwolle im Sauerstoffstrom (bei 750°) verbrannt. Das Verbrennungswasser wurde über $\text{Ag}_2\text{O}/\text{KMnO}_4$ gereinigt und dann mit Calciumhydrid in Wasserstoff überführt. Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes im Wasserstoff erfolgte mit Hilfe einer Wärmeleitfähigkeitszelle²³).

¹⁶) W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2318 (1956).

¹⁷) W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956).

¹⁸) C. WALLING u. S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4372 (1953); J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 (1955).

¹⁹) M. HARTMANN u. M. SELBERTH, Helv. chim. Acta **15**, 1390 (1932); H. HOCK u. W. SUSEMILH, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 61 (1933).

²⁰) H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 169 (1943).

²¹) H. HOCK u. S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 257 (1944).

²²) H. R. WILLIAMS u. H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2984 u. 2987 (1954).

²³) M. MOHNKE, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. f. Chemie, Geologie u. Biologie **7**, 467 (1964).

Zur massenspektrometrischen Analyse wurde das Wasser mit Zinkstaub bei 400° in einer Ampulle reduziert²⁴⁾.

$C_{10}H_{11}DO_2$	ber.	D = 8,33 Atom-%
	gef.	6,6 Atom-% (katharometrisch)
		6,9 Atom-% (massenspektrometrisch)

Kinetische Untersuchungen: 25 ml einer 0,2 m Lösung des Hydroperoxids in Methanol wurden mit 25 ml einer NaOH-Lösung in 90proz. Methanol gemischt. Die Mischung wurde thermostatiert; in regelmäßigen Abständen wurden 5-ml-Proben gezogen, mit 1 n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann mit 2 ml 30proz. KJ-Lösung und 10 ml Eisessig versetzt. Nach gutem Umschütteln und 20 Minuten Stehen im Dunkeln wurden 20 ml Wasser zugesetzt, und das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ titriert. Bei Versuchen im Temperaturbereich über 40° wurde die Zersetzungsmischung zu je 5 ml auf Ampullen verteilt; in abgemessenen Zeitabständen wurden Ampullen entnommen und der Hydroperoxidgehalt bestimmt.

Der Abfall der Hydroperoxidkonzentration wurde nach dem Geschwindigkeitsgesetz (5) ausgewertet. Aus den für verschiedene Basenkonzentrationen erhaltenen k' -Werten wurden entsprechend Gl. (8) nach

$$k' = \frac{k_2 \cdot [OH^\ominus]}{1 + K \cdot [OH^\ominus]} \quad (13)$$

die Konstanten k_2 und K durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß K wegen der sehr geringen Reaktionsenthalpie der Umsetzung (7) kaum temperaturabhängig sein kann, wurde über alle K -Werte gemittelt, wobei für Tetralinhydroperoxid $K = 4,1 \text{ l Mol}^{-1}$ und für Äthylbenzolhydroperoxid $K = 3,4 \text{ l Mol}^{-1}$ erhalten wurde. Mit diesen Werten und den experimentell gefundenen Konstanten k' wurde nochmals eine Ausgleichsrechnung ausgeführt, die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Zersetzungsprodukte: Zur papierchromatographischen Bestimmung der Ketonmenge wurde mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in methanolischer Perchlorsäure umgesetzt; die Dinitrophenylhydrazone wurden auf mit Monomethylformamid getränktem Papier mit n-Heptan/Monomethylformamid entwickelt und durch Vergleich der Fleckengröße mit der von Vergleichsproben halbquantitativ bestimmt²⁵⁾.

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurden die Zersetzungsgemische mit ätherischer Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids wurden die gebildeten Ketone und Alkohole gaschromatographisch auf einer 4-m-Säule mit 10% Bienenwachs auf Porolith bestimmt. Es wurde angenommen, daß sich die Ge-

²⁴⁾ W. ROLLE, Dissertation, Univ. Leipzig 1966.

²⁵⁾ W. PRITZKOW u. H. SCHAEFFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

wichtsmengen der Zersetzungsprodukte wie die Peakflächen verhalten; die Summe aus Alkohol und Keton wurde gleich 100% gesetzt (Tab. 1).

Merseburg, Institut für Petrolchemie und organische Zwischenprodukte und Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“,

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“,

Leipzig, Institut für stabile Isotope der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1967.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 29740. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 3; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 25245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR



Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 252/67