

# Die UltraviolettabSORption von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen.

Von

**J. W. Breitenbach** und **J. Derkosch**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Reaktionskinetische, photochemische und vor allem thermochemische Untersuchungen an organischen Peroxyden ließen eine genaue Kenntnis der Lichtabsorption dieser Verbindungen wünschenswert erscheinen.\*

Untersucht wurden Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, o-o'- und p-p'-Dichlorbenzoylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, Tetralinhydroperoxyd und Dekalinhydroperoxyd. Zum Vergleich wurden auch die Anhydride der Benzoe-, o- und p-Toluyl- und der Zimtsäure sowie das 9-trans-Dekalol aufgenommen<sup>1</sup>.

## 1. Präparatives.

Benzoylperoxyd; es wurde ein gereinigtes Handelsprodukt verwendet, der Reinheitsgrad durch Titration überprüft.

\* Anmerkung bei der Korrektur. Die hier mitgeteilten Messungen sollen auch die Grundlage für die Verwendung der Peroxyde als Sensibilisatoren für photochemische Polymerisationsanregung bilden. Inzwischen wurde über die Ergebnisse solcher Versuche mit Benzoylperoxyd und Styrol von *H. W. Melville* und *L. Valentine*, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 210 (1950), berichtet. Aus unseren Messungen und der bekannten Lichtabsorption des Styrols ergibt sich, daß unter den Versuchsbedingungen von *Melville* und *Valentine* die Absorption durch das Styrol etwa 100 bis 1000mal so groß ist als die durch das Peroxyd. Dieser Umstand ist zweifellos für die kinetische Auswertung der Versuche von Bedeutung.

<sup>1</sup> Die Durchführung dieser Untersuchung wurde uns durch das Entgegenkommen von Herrn Privatdozent Dr. *F. X. Mayer* ermöglicht, mit dessen spektrographischer Anlage im Institut für gerichtliche Medizin die Messungen ausgeführt wurden. Wir sprechen Herrn Privatdozent *Mayer* auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

p-Toluyloxyd; Darstellung nach *H. Wieland* und *A. Meyer*<sup>2</sup>, Reinheitsprüfung durch Titration.

o-Toluyloxyd; dargestellt aus dem entsprechenden Säurechlorid mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und Pyridin als Neutralisationsmittel. Zur Reinigung wurde das Peroxyd aus Methanol mit CO<sub>2</sub>-Schnee umgefroren. Reinheitsprüfung wie oben.

Cinnamoyloxyd; dargestellt nach *H. C. J. H. Gelissen*<sup>3</sup>, gereinigt durch Umfrieren aus Aceton, Reinheitsprüfung wie oben.

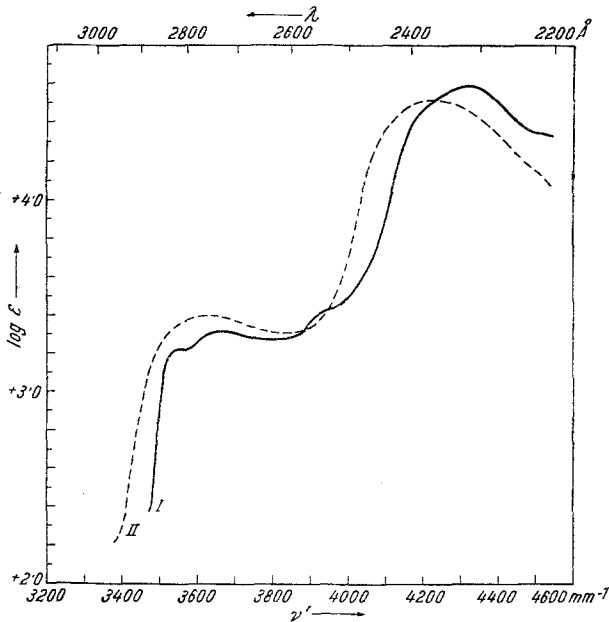


Abb. 1. I Benzoyloxyd  
II Benzoessäureanhydrid } in Benzol

Tetralinhydroperoxyd; dargestellt nach *H. Hock* und *W. Susemihl*<sup>4</sup>, Schmp. 56°.

Dekalinhydroperoxyd; dargestellt nach *R. Criegee*<sup>5</sup>, Schmp. 93,8°.

Die Titration der Peroxyde wurde jodometrisch nach *K. Nozaki*<sup>6</sup> vorgenommen.

Die Säureanhydride wurden aus den entsprechenden Säuren mit Essigsäureanhydrid, teilweise unter Zusatz von Acetylchlorid dargestellt.

9-trans-Dekalol; dargestellt nach *R. Criegee*<sup>5</sup>, Schmp. 53,5°.

Als Lösungsmittel wurden Benzol und Chloroform verwendet, wobei die Reinigung des Benzols nach *Krämer* und *Böttcher* mit 100%iger Schwefel-

<sup>2</sup> *H. Wieland* und *A. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **551**, 251 (1941).

<sup>3</sup> *H. C. J. H. Gelissen*, Chem. Zbl. **1929 II**, 2831 (D. R. P. 480362, Kl. 120).

<sup>4</sup> *H. Hock* und *W. Susemihl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 64 (1933).

<sup>5</sup> *R. Criegee*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 22 (1944).

<sup>6</sup> *K. Nozaki*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 538 (1946).

säure vorgenommen wurde, die des Chloroforms nach *K. Bernhauer*<sup>7</sup>. Zur Reinheitsprüfung der Lösungsmittel und zur späteren rechnerischen Eliminierung des Lösungsmiteleinflusses wurden deren Spektren in homogener Form aufgenommen.

Die Aufnahmen wurden nach der *Scheibesch* Methode<sup>8</sup> mit einem Zeißschen Universalspektrographen gemacht. Die Konzentration der

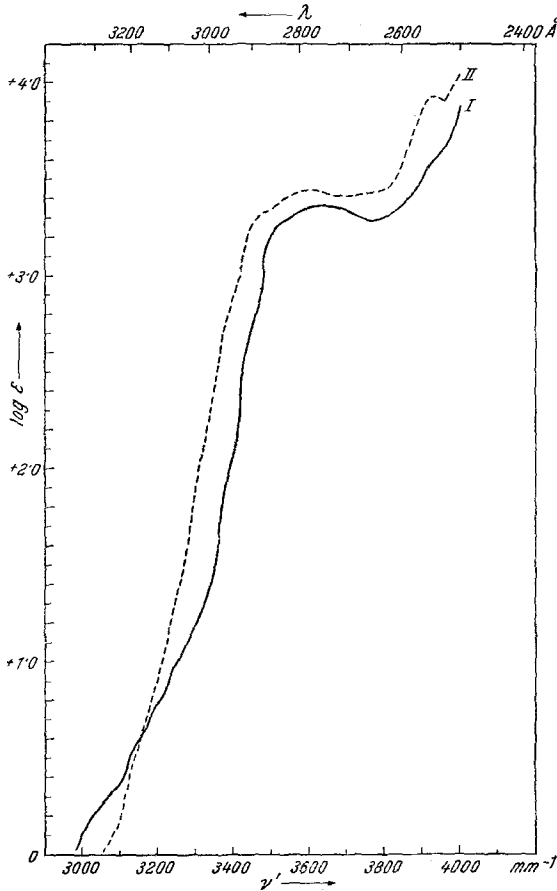


Abb. 2. I Benzoylperoxyd  
II Benzoessäureanhydrid } in Chloroform

Lösungen betrug meist  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l und wurde entweder durch Einwaage oder durch Titration festgelegt. Um die Dichte der Meßpunkte von 0,05 Einheiten der logarithmischen Extinktionskoeffizientenskala zu erreichen, wurden durch Verwendung eines verstellbaren rotierenden Sektors

<sup>7</sup> *K. Bernhauer*, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 3. u. 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag.

<sup>8</sup> *G. Scheibe*, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1331 (1924); Physikalische Methoden der Analytischen Chemie, III. Teil. Leipzig: Akad. Verlagsges.

auch Zwischenschichten aufgenommen (hierüber und über die Aufnahme-technik im allgemeinen siehe *F. X. Mayer*<sup>9</sup>). Als Platten wurden teils Gevaert-Superchrom-, teils Agfa orthochromatische Platten verwendet. Die Spaltbreite betrug 0,03 mm, die Belichtungsdauer 1 Min. Das Aufsuchen der Stellen gleicher Schwärzung auf den Platten geschah unter einem Meßmikroskop. Der Einfluß des Lösungsmittels in den kurzwelligeren Bereichen des Spektrums wurde rechnerisch eliminiert. Man kann so die Verwendung einer Küvette mit reinem Lösungsmittel im ungeschwächten Strahlengang vermeiden und statt dessen nur eine Küvette beliebiger Stärke ohne Lösungsmittel in den ungeschwächten Strahlengang bringen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 und in den Abb. 1 bis 5 wiedergegeben. In den Abbildungen ist auf der Abszisse die Schwingungszahl  $\nu'$  in  $\text{mm}^{-1}$  bzw. die Wellenlänge  $\lambda$  in Å, auf der Ordinate der Logarithmus des dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Tabelle 1. Schwingungszahlen und Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima.

	1. Hauptbande		Nebenbande	
	$\nu'$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\text{Max}}$	$\nu'$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\text{Max}}$
Benzoylperoxyd				
in Benzin .....	4330	39800	3650	2160
in Chloroform .....	—	—	3650	2340
Benzoessäureanhydrid				
in Benzin .....	4210	33100	3610	2570
in Chloroform .....	—	—	3600	2780
o-Toluyperoxyd in Benzin.....	4275	27500	3570	3550
o-Toluyssäureanhydrid in Benzin ..	4170	31600	3500	4220
o'-o-Dichlorbenzoylperoxyd in Benzin .....	4295	24700	3560	2890
p-Toluyperoxyd in Benzin .....	4160	42050	—	—
p-Toluyssäureanhydrid in Benzin ..	4130	38900	—	—
p-p'-Dichlorbenzoylperoxyd in Benzin .....	4045	41650	—	—
Cinnamoylperoxyd in Benzin.....	3510	57600	—	—
Zimtsäureanhydrid in Benzin .....	3450	49000	—	—
Tetralinhydroperoxyd in Benzin...	—	—	3750	530
			3650	518

## 2. Diskussion.

Zur Diskussion der gemessenen Absorptionsbanden wollen wir uns der Bezeichnungsweise von *L. Doub* und *J. M. Vandenberg*<sup>10</sup> bedienen. Diese Autoren fassen die Absorptionsbanden der Mono- und Disubstitutions-

<sup>9</sup> *F. X. Mayer*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 156 (1948).

<sup>10</sup> *L. Doub* und *J. M. Vandenberg*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 (1947); **71**, 2414 (1949).

produkte des Benzols als durch Verschiebung dreier Absorptionsbanden des Benzols nach kleineren Schwingungszahlen entstanden auf. Diese werden bezeichnet als Nebenbande, mit dem Maximum bei  $3940 \text{ mm}^{-1}$  ( $2540 \text{ \AA}$ ) und einem  $\epsilon_{\text{Max}} = 204$ , erste Hauptbande bei  $4915 \text{ mm}^{-1}$  ( $2035 \text{ \AA}$ ),  $\epsilon_{\text{Max}} = 7400$ , und zweite Hauptbande bei  $5450 \text{ mm}^{-1}$  ( $1835 \text{ \AA}$ ),  $\epsilon_{\text{Max}} = 46000$ . Die Messungen von *Doub* und *Vandenbelt* beziehen sich

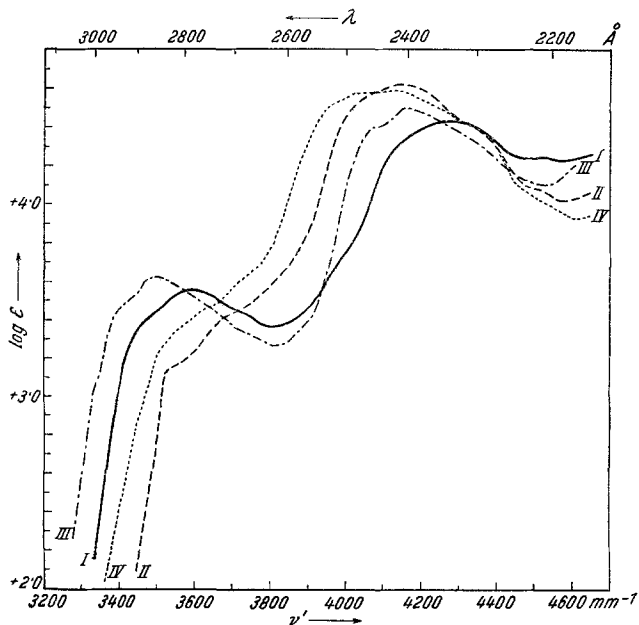


Abb. 3. I o-Toluyloxyd  
 II p-Toluyloxyd  
 III o-Toluylsäureanhydrid  
 IV p-Toluylsäureanhydrid } in Benzol

auf wäbr. Lösungen; es zeigt sich aber, daß die spektrale Lage der Maxima in Paraffinkohlenwasserstofflösung dagegen nicht wesentlich verschoben ist. Die Extinktionshöhe ist in wäbr. Lösungen geringer. Als typisches Beispiel führen wir die Benzoesäure an, von der ja fast alle von uns untersuchten Stoffe abgeleitet sind. Die von *Doub* und *Vandenbelt* in wäbr. Lösung gemessenen Bandenmaxima liegen bei  $2730 \text{ \AA}$  ( $3660 \text{ mm}^{-1}$ ) und  $\epsilon_{\text{Max}} = 970$  und bei  $2300 \text{ \AA}$  ( $4348 \text{ mm}^{-1}$ ) und  $\epsilon_{\text{Max}} = 11600$ ; *Mohler* und *Polya*<sup>11</sup> finden für die Benzoesäure in Hexanlösung Bandenmaxima bei  $2760 \text{ \AA}$  ( $3620 \text{ mm}^{-1}$ ) und  $\epsilon_{\text{Max}} = 1090$  und bei  $2340 \text{ \AA}$  ( $4270 \text{ mm}^{-1}$ ) und  $\epsilon_{\text{Max}} = 20900$ .

Vergleichen wir das Benzoyloxyd mit dem Benzoesäureanhydrid, so sieht man, daß die Maxima des Anhydrids sowohl bei der Nebenbande

<sup>11</sup> H. Mohler und J. Polya, Helv. chim. Acta 20, 96 (1937).

als auch bei der Hauptbande langwelliger liegen als die des Peroxyds, die Peroxydgruppe liefert also keine zusätzliche Absorption. Interessant ist die quantitative Übereinstimmung der Exktinktionskoeffizienten der beiden Bandenmaxima des Peroxyds mit der der Benzoesäure. Zum Vergleich mit der Benzoesäure muß der molare Extinktionskoeffizient des Peroxyds natürlich durch zwei dividiert werden. Die spektrale

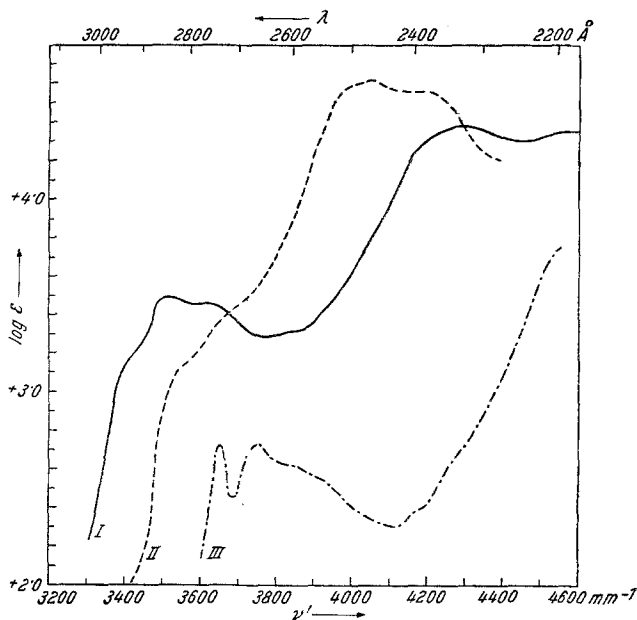
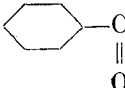


Abb. 4. I o-o'-Dichlorbenzoylperoxyd } in Benzin  
 II p-p'-Dichlorbenzoylperoxyd }  
 III Tetralinhydroperoxyd

Wirksamkeit der  $-\text{OC}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-$ Gruppe bei der Substitution am Benzolkern stimmt sehr weitgehend mit der der Carboxylgruppe überein. Wir werden daher weiterhin die von *Doub* und *Vandenbelt* für die Carboxylgruppe gefundenen Gesetzmäßigkeiten heranziehen können. Um über das Absorptionsvermögen des Benzoylperoxyds bei kleineren Wellenzahlen Aufschluß zu erhalten, haben wir Messungen in Chloroformlösung ausgeführt (Abb. 2), da die Löslichkeit des Peroxyds in Chloroform bedeutend größer ist als in Benzin. Die Extinktion liegt im allgemeinen etwas höher als in Benzin, die Lage des Maximums der Nebenbande ist aber praktisch identisch; auch das Verhältnis zwischen Anhydrid und Peroxyd ist das gleiche, nur ist es vielleicht interessant, daß bei kleinen Schwingungszahlen ( $< 3150 \text{ mm}^{-1}$ ) die Extinktion des Peroxyds höher liegt als die des Anhydrids.

Die Unterschiede in der Absorption beim Benzoessäureanhydrid und Benzoylperoxyd kann man vielleicht dadurch erklären, daß über das eine Sauerstoffatom des Anhydrids eine weitergehende Resonanz der beiden -C-Gruppen möglich ist, als über die beiden Sauerstoff-

atome des Peroxyds. Durch eine solche Resonanz wird, wie es ja auch in anderen Fällen bekannt ist, der angeregte Zustand stärker stabilisiert als der Grundzustand und daher die Anregungsenergie erniedrigt.

Die gleiche Beziehung zwischen den Absorptionsspektren der Peroxyde und Anhydride bleibt auch bei Methylsubstitution (Abb. 3) erhalten. Bei den p-Toluylderivaten rückt allerdings die Nebenbande so weit in den Abfall der ersten Hauptbande, daß ihr Maximum nicht mehr erkennbar ist. p-Toluylsäure wurde von *Doub* und *Vandenbelt* in wäbr. 1 n-Salzsäure gemessen. Ihr Hauptmaximum ( $\nu'_{\text{Max}} = 4145 \text{ mm}^{-1}$ ) stimmt in seiner spektralen Lage befriedigend mit dem hier gemessenen des p-Toluylperoxyds überein; die Extinktionshöhe ( $\epsilon_{\text{Max}} = 14400$ ) ist, ganz entsprechend den Verhältnissen bei der Benzoessäure, in wäbr. Lösung geringer.

Die Absorption der chloresubstituierten Peroxyde (Abb. 4) verläuft im allgemeinen ganz ähnlich der der methylsubstituierten. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den von *Doub* und *Vandenbelt* in wäbr. 0,1 n-Salzsäure gemessenen Chlorbenzoessäuren befriedigend (p:  $\nu'_{\text{Max}} = 4150 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Max}} = 16300$ ; o:  $\nu'_{\text{Max}} = 4360, 3570 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\epsilon_{\text{Max}} = 5900, 870$ ).

Auch die Absorptionskurve des Cinnamoylperoxyds (Abb. 5) liegt allgemein bei größeren Schwingungszahlen als die des Zimtsäureanhydrids. Wir haben hier offenbar nur die erste Hauptbande gemessen und können daher nicht sagen, ob bei kleineren Schwingungszahlen auch die Nebenbande auftritt. Die Absorption der Zimtsäure wurde von *Campbell*, *Linden*, *Godshalk* und *Young*<sup>12</sup> in Äthylalkohol gemessen. Die Lage des Maximums der ersten Hauptbande ( $\nu'_{\text{Max}} = 3550 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_{\text{Max}} = 19930$ ) und des darauffolgenden Minimums zwischen erster und zweiter Hauptbande ( $\nu'_{\text{Min}} = 4350 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_{\text{Min}} = 1870$ ) stimmt befriedigend mit der des Cinnamoylperoxyds überein. Es erscheint allerdings zweifelhaft, ob die Unterschiede in der Extinktionshöhe nur auf das verschiedene Lösungsmittel zurückzuführen sind, vielleicht besteht hier doch ein entsprechender Unterschied zwischen Peroxyd und Säure.

Beim Tetralinhydroperoxyd (Abb. 4) erhielten wir in dem von uns untersuchten Spektralbereich vollständig nur die Nebenbande. Diese

<sup>12</sup> *W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk und W. G. Young, J. Amer. chem. Soc.* **69**, 880 (1947).

ist, in gleicher Weise wie beim Tetralin selbst, in zwei fast gleich hohe Teilbanden aufgelöst ( $\nu'_{\text{Max}} = 3750 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Max}} = 530$  und  $\nu'_{\text{Max}} = 3650 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Max}} = 518$ ). Es gelang uns nicht, das entsprechende Tetralol in spektraler Reinheit darzustellen; das bei der Reduktion des Tetralinhydroperoxyds erhaltene Produkt zeigte einen völlig anderen Kurvencharakter als das Tetralin und das entsprechende  $\beta$ -Tetralol<sup>13</sup>, was wahrscheinlich durch schwer zu entfernendes  $A_1$ -Dihydronaphthalin

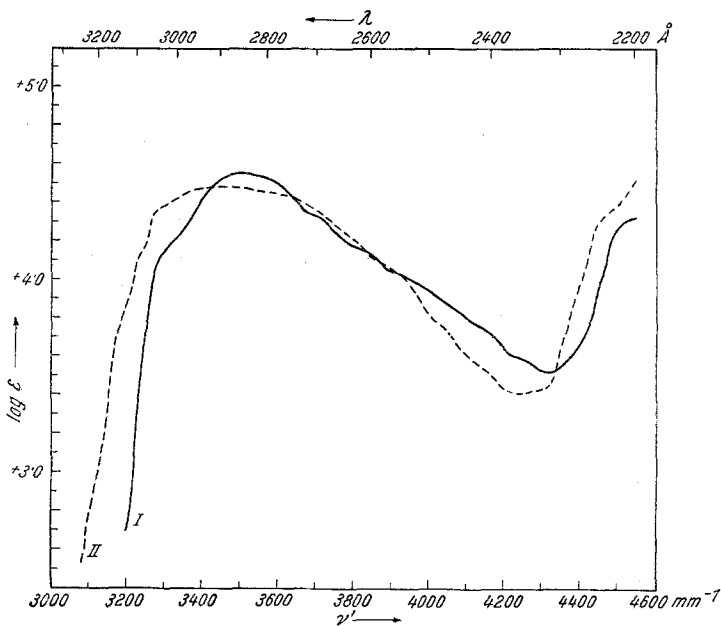


Abb. 5. I Cinnamoylperoxyd } in Benzin  
 II Zimtsäureanhydrid }

verursacht sein dürfte. Der Vergleich des Tetralinhydroperoxydspektrums mit den bekannten Spektren von Tetralin und  $\beta$ -Tetralol in Hexanlösung zeigt aber, daß die Wellenzahlen der beiden Teilbanden bei allen drei Verbindungen vollkommen identisch sind. Die Extinktionskoeffizienten sind beim Tetralin etwa 1,43, beim  $\beta$ -Tetralol etwa 2,66mal so groß als beim Tetralinhydroperoxyd. Es kann also auch hier keine Rede von einer optischen Wirksamkeit der Peroxydgruppe sein.

Anders scheint die Sache bei nicht aromatischen Peroxyden zu liegen. Wir haben hier das Dekalinhydroperoxyd und das entsprechende 9-trans-Dekalol zu messen versucht. Allerdings liegt die Absorptionskurve bei so großen Schwingungszahlen, daß wir in unserem Lösungsmittel sie nicht mehr genau festlegen konnten. Es ist aber jedenfalls im Bereich

<sup>13</sup> R. A. Morton und A. J. A. Gouveia, J. chem. Soc. London 1934, 916.



zwischen  $4255 \text{ mm}^{-1}$  und  $4000 \text{ mm}^{-1}$  die Absorption des Dekalinhydroperoxyds etwa 16mal so groß wie die des Dekalols. Die Extinktionskoeffizienten des Peroxyds liegen in diesem Gebiet zwischen 50 und 80. —

Zum Schluß wollen wir noch kurz auf die von *Doub* und *Vandenbelt* gefundenen Gesetzmäßigkeiten in der Lichtabsorption von Benzolderivaten zurückkommen. Diese Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf Benzoldisubstitutionsprodukte, die einen o-p-dirigierenden (elektronenabgebenden), z. B.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ , und einen m-dirigierenden (elektronenanziehenden), z. B.  $\text{COOH}$ , Substituenten enthalten; sie können also auf die von uns untersuchten Methyl- und Chlorsubstitutionsprodukte des Benzoylperoxyds angewendet werden. Von *Doub* und *Vandenbelt* wurde festgestellt, daß die Verschiebung der Banden in den Disubstitutionsprodukten gesetzmäßig von der aus den Absorptionsspektren der monosubstituierten Derivate abgeleiteten Wirksamkeit der einzelnen Gruppen abhängt. Die Verschiebung der Nebenbande ist auffälligerweise — in erster Näherung — unabhängig von der Stellung (o-, m- oder p-) der Substituenten, die der ersten Hauptbande stimmt bei den o- und m-Verbindungen überein, ist aber bei den p-Verbindungen größer. In Übereinstimmung mit diesen Gesetzmäßigkeiten steht unser schon erwähnter Befund, daß beim o-Toluyl- und beim o-o'-Dichlorbenzoylperoxyd das Maximum der Nebenbande gut meßbar ist, während es bei den entsprechenden p-Verbindungen in den Abfall der ersten Hauptbande fällt und daher in seiner spektralen Lage nicht bestimmt werden kann. Im Rahmen der Genauigkeit der von *Doub* und *Vandenbelt* aufgestellten Beziehungen besteht kein Unterschied zwischen der optischen Wirksamkeit der  $-\text{OC}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-$ Gruppe und der einfachen Carboxylgruppe.

### Zusammenfassung.

Es wird die Ultraviolettabsorption (in Benzolnösung im Bereich bis ungefähr  $2200 \text{ \AA}$ ) von Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, o-, o'- und p-, p'-Dichlorbenzoylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, Tetralinhydroperoxyd, Benzoessäureanhydrid, o- und p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid gemessen.

In dem untersuchten Bereich liefert die  $-\text{O}-\text{O}-$ Gruppe praktisch keinen Beitrag zur Lichtabsorption.