

polarisation  $P$  steigt von  $M$ -Chlorex zu Chlorex um 62,64 ccm, von Chlorex zu  $P$ -Chlorex aber nur um 11,75 ccm.

Eine Erklärung für diese Besonderheiten, insbesondere die des dielektrischen Verhaltens, soll in einer eigenen Arbeit versucht werden.

Als Maß für die Mischbarkeit von  $P$ -Chlorex mit Kw. und Alkoholen wurden die Lagen der „ $P$ -Chlorex-Punkte“ (Entmischungspunkte bei 50 : 50 Vol.-%) bestimmt (Tabelle 2).

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 2 mit denen der Tabelle 2 in<sup>1</sup>, so findet man, daß sich  $P$ -Chlorex mit den angeführten Substanzen in flüssiger Phase durchwegs *viel* besser mischt als Chlorex, ja fast mit allen Stoffen auch besser als mit  $M$ -Chlorex. Bemerkenswert ist, daß beim Übergang n-Heptan zu n-Nonan in gleicher Weise bei  $M$ -Chlorex, Chlorex und  $P$ -Chlorex sich die Mischungstendenz *verringert*, obgleich sich die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen von  $M$ -Chlorex zu  $P$ -Chlorex immerhin verdreifacht. Weiters kann festgestellt werden, daß  $P$ -Chlorex mit Methylcyclohexan wesentlich besser mischbar ist als mit Cyclohexan, analog wie  $M$ -Chlorex, hingegen entgegengesetzt dem Verhalten von Chlorex.

Die sprunghafte Änderung der Mischbarkeit der ersten drei Glieder dieser homologen Reihe mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen könnte entweder auf eine Alternanzerscheinung innerhalb der homologen Reihe oder auf eine Sonderstellung von Chlorex, unter Umständen bedingt durch eine besondere, aus der Reihe fallende Molekülgestalt, zurückgehen. Zur Klärung dieser Frage sind gleichartige Versuche mit  $\delta, \delta'$ -Dichlordibutyläther im Gange.

## Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: p-Nitrobenzoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**J. W. Breitenbach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten kernsubstituierten Benzoylperoxyden geben solche, die im Kern eine oder mehrere Nitrogruppen tragen, keine oder nur eine sehr geringe Beschleunigung der Polymerisation des Styrols<sup>1</sup>. Nach der Meinung einiger Autoren sind sie sogar sehr wirksame Polymerisationsverzögerer<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. J. W. Breitenbach und W. Schulz, Mh. Chem. 80, 463 (1949).

<sup>2</sup> Vgl. C. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs, J. Amer. chem. Soc. 64, 1103 (1942).

Zur Aufklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens haben wir einige Versuche am p-Nitrobenzoylperoxyd ausgeführt. Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds in einigen Lösungsmitteln zeigte, daß nicht etwa eine besonders große Stabilität dieses Peroxyds die Ursache dafür ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von p-Nitrobenzoylperoxyd und Benzoylperoxyd.  
 $2 \cdot 10^{-3}$  Mole Peroxyd auf 1 Mol Lösungsmittel.

Temperatur °C	Peroxyd	Lösungsmittel		
		Toluol	Styrol	Aethylacetat
50	p-Nitrobenzoylperoxyd...	0,6%/h	3%/h	2%/h
	Benzoylperoxyd.....	—	0,36%/h	—
80	p-Nitrobenzoylperoxyd...	20%/h	88%/h	68%/h
	Benzoylperoxyd.....	11,5%/h	16%/h	46%/h

Es ist im Gegenteil die Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds immer größer als die des Benzoylperoxyds und sie liegt besonders im Styrol abnorm hoch. Versuche bei 50° mit 0,5, 1 und  $2 \cdot 10^{-3}$  Molen p-Nitrobenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol hatten das bemerkenswerte Ergebnis, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Peroxydkonzentration ist. Sie beträgt im Mittel 0,11%/h, ist also etwa viermal so groß als die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur. Diese Unabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, daß in diesem Konzentrationsbereich das Peroxyd sowohl die Geschwindigkeit der Start- als auch der Abbruchreaktion der Polymerisation im gleichen Ausmaß beschleunigt.

Am deutlichsten wird die Rolle, die das p-Nitrobenzoylperoxyd bei der Polymerisation spielt, wenn man es mit dem Benzoylperoxyd, und zwar nicht bei gleicher Konzentration, sondern bei gleicher Zersetzungsgeschwindigkeit vergleicht (Tabelle 2).

Die geringere Polymerisationsgeschwindigkeit im Falle des p-Nitrobenzoylperoxyds ist auf die *starke Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades* zurückzuführen. Versuche mit p-Nitrobenzoesäure zeigen, daß diese, ebenso wie andere Mononitroverbindungen, nur eine schwache Verzögererwirkung auf die Polymerisation des Styrols hat. Es ist also wahrscheinlich auch im Falle des p-Nitrobenzoylperoxyds nicht die schwache Verzögererwirkung der Nitrogruppe für die Abbruchwirkung verantwortlich, sondern diese ist offenbar dem p-Nitrobenzoadradikal zuzuschreiben. Das p-Nitrobenzoadradikal hat durchaus die Fähigkeit, durch Addition an die Styroldoppelbindung wachsende Ketten zu starten,

zum Unterschied zum Benzoatradikal reagiert es aber so rasch mit den wachsenden Ketten, daß dagegen der Abbruch durch Reaktion zweier wachsender Ketten miteinander völlig zurücktritt.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Zersetzung des p-Nitrobenzoylperoxyds und Benzoylperoxyds und der dadurch angeregten Polymerisation des Styrols bei 50° C.

	Peroxyd		Polymerisationsgeschwindigkeit %/h	Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}$	Mole Polymeres/Mol Styrol/h
	Konzentration Mole/Mol Styrol	Zersetzungsgeschwindigkeit Mole/Mol Styrol/h			
p-Nitrobenzoylperoxyd	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,11	160	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Benzoylperoxyd . . . . .	$20 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,83	1600	$5,2 \cdot 10^{-6}$

Die hohe Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds in Styrol spricht dafür, daß auch die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd hier beträchtlich ist.

Alle bei Gegenwart von p-Nitrobenzoylperoxyd erhaltenen Polymerisate enthalten Stickstoff chemisch gebunden, doch besteht auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen Molgewicht und Endgruppengehalt.

## Die Synthese des d,l-Coclaurins.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Kratzl und G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Das natürlich vorkommende Alkaloid ist nach *H.* und *T. Kondo*<sup>1</sup> ein 1-(4'-Oxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin. Im Februarheft des *J. Amer. chem. Soc.* 1951 erschien eine Arbeit von *J. Finkelstein*<sup>2</sup>, in der die Synthese des d,l-Coclaurins beschrieben wird. Wir teilen deshalb eine von uns gleichzeitig durchgeführte Synthese, die auf prinzipiell ähnlichem Wege aber über andere Zwischenstufen verläuft, mit. Es geschieht dies auch, weil wir das gleiche Mono- bzw. Halbhydrat des d,l-Coclaurin-chlorhydrats wie *J. Finkelstein* erhielten, und weil *H.* und *T. Kondo* für den Naturstoff nur eine Chloranalyse,

<sup>1</sup> *H.* und *T. Kondo*, *J. prakt. Chem.* **126**, 24 (1930).

<sup>2</sup> *J. Finkelstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 550 (1951).