

DIE REAKTION DES 2-CYANOISOPROPYLHYDROPEROXIDES MIT
ALKALI

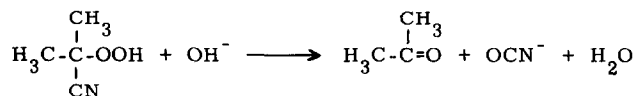
L. Dulog und W. Vogt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Deutschland

(Received 2 August 1966)

Das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid wurde bisher nur einmal beschrieben; Talat-Erben und Öno⁽¹⁾ erhielten diese Verbindung bei der thermischen Zersetzung von Azoisobuttersäure-dinitril unter Sauerstoff in Xylol als Lösungsmittel. Die Reaktion ist so zu verstehen, daß die aus dem Zerfall des Azoisobuttersäure-dinitrils stammenden 2-Cyanoisopropylradikale mit Sauerstoff zu 2-Cyanoisopropylperoxyradikalen zusammentreten, die ihrerseits in einer RH-Reaktion mit den CH₃-Gruppen des Xylols das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid liefern. Zur präparativen Darstellung ist es bequemer, einen wirksameren Wasserstoffdonator als Xylol zu verwenden, z. B. Hydrochinon, das während der Reaktion zu Chinon oxydiert wird.

Im Gegensatz zu anderen Hydroperoxiden ist das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid sehr alkaliempfindlich. Es zerfällt bei Raumtemperatur in 1-proz. NaOH (0, 25 m) mit einer Halbwertszeit von nur etwa 13 min. Die einzigen Reaktionsprodukte sind Aceton und überraschenderweise Cyanat; Cyanid wird nicht gefunden, und auch H₂O₂ ist nicht nachweisbar:



In einer schwächer alkalischen, 1-proz. Sodalösung erfolgt diese Zerfallsreaktion wesentlich langsamer, und in 1-proz. H_2SO_4 ist das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid vollkommen stabil (Abb. 1).

Der Beweis dafür, daß die Cyanatbildung quantitativ verläuft, wurde aufgrund der Tatsache geführt, daß Cyanat in saurer Lösung vollständig zu CO_2 und Ammoniumsalz gespalten wird: Sowohl die volumetrische CO_2 -Bestimmung als auch die Kjeldahl-Bestimmung des Ammoniumstickstoffes erbrachten nach 2, 5-stündiger Reaktion zwischen Hydroperoxid und Lauge übereinstimmend 98-99 % Cyanatbildung, bezogen auf das eingesetzte Hydroperoxid. Qualitativ läßt sich das Cyanat mit dem Kupfer-Pyridin-Test nachweisen⁽²⁾. Die Bildung von Aceton wurde gaschromatographisch bewiesen; eine quantitative Bestimmung wurde nicht vorgenommen.

Die qualitative Prüfung auf Cyanid durch Zusatz von FeSO_4 zur alkalischen Lösung des 2-Cyanoisopropylhydroperoxides (Bildung von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$) mit nachfolgendem Ansäuern (Bildung von Berliner Blau) war bei Raumtemperatur nach 3-stündiger Reaktionszeit zwischen Hydroperoxid und Lauge negativ. Früher entnommene Proben zeigten dagegen eine deutliche Berliner-Blau-Reaktion, und zwar um so stärker, je kürzer die Reaktionszeit war. Dieser scheinbar widersprüchliche Befund ist so zu erklären, daß noch nicht zerset-

tes Hydroperoxid durch das Fe^{++} zu Acetoncyanhydrin reduziert wird, das seinerseits in der alkalischen Lösung sehr schnell in Cyanid und Aceton zerfällt; das so gefundene Cyanid ist also kein Primärprodukt der Hydroperoxidzersetzung.

Wird das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid in saurer Lösung durch Jodid reduziert, dann läßt sich das unter diesen Bedingungen stabile Acetoncyanhydrin gaschromatographisch nachweisen. Diese Reduktion verläuft bereits in wäßriger Lösung, die nur 1 % H_2SO_4 und 2 % NaI enthält, in wenigen Minuten quantitativ; das bedeutet, daß die jodometrische Bestimmung dieses Peroxides keinerlei Schwierigkeiten macht. Das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid steht damit in bemerkenswertem Gegensatz zu anderen tertiären Hydroperoxiden, die sich in wäßriger Lösung nur bei Gegenwart von Katalysatoren schnell mit Jodid umsetzen lassen.

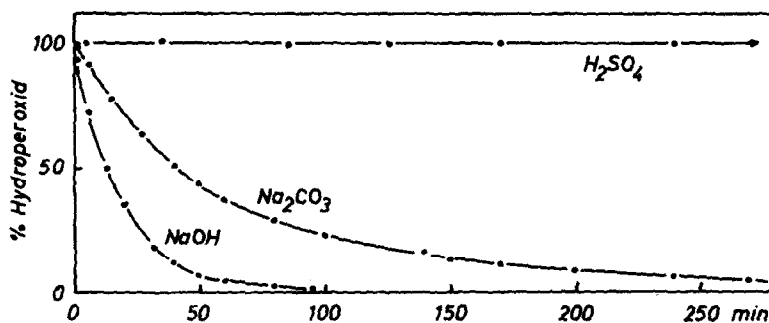


Abb. 1. Beständigkeit von 2-Cyanoisopropylhydroperoxid in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und in Gegenwart von je 1 Gew.-% Natriumhydroxid, Soda oder Schwefelsäure. Anfangskonzentration des Peroxides: 2,5 g/l.

Darstellung von 2-Cyanoisopropylhydroperoxyd

22 g Hydrochinon (0,2 mol) in 100 ml trockenem Toluol werden bei Siedetemperatur unter lebhaftem Durchleiten von Sauerstoff im Verlauf von 20 min mit 16,4 g Azoisobuttersäure-dinitril (0,1 mol) in 350 ml Toluol versetzt, die Lösung unter Sauerstoff rasch auf 200 ml eingeengt, auf 0°C abgekühlt und einige Stunden bei 0°C gehalten; dann wird von dem nahezu quantitativ auskristallisierten Chinhydron abgesaugt. Zur Entfernung der Reste an Hydrochinon und Chinon wird die gelbe Toluollösung 5mal mit je 5 ml 5-proz. Sodalösung ausgeschüttelt. Sofort anschließend wird portionsweise mit 800-1000 ml 1-proz. H₂SO₄ extrahiert. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden 3mal mit je 10 ml Benzol ausgeschüttelt und dann mehrere Stunden lang im Kutscher-Steudel-Perforator mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wird der Äther abgezogen und das Peroxid im Ölpumpenvakuum bei maximal 40°C Badtemperatur und guter Kühlung der Vorlage destilliert. Das Produkt ist ein schwach gelbliches Öl mit einem Peroxidgehalt von 95-98 %; es kristallisiert bei Unterkühlung auf etwa -20°C. Ausbeute: 6-7 g, entsprechend 30-35 % d. Th.

Eine weitere Reinigung kann durch partielle Kristallisation erreicht werden. Das 2-Cyanoisopropylhydroperoxid wird dann vollkommen farblos und zeigt nach vorheriger Kristallisation durch Unterkühlung einen Schmelzpunkt von +4 bis +5°C.

Jodometrische Bestimmung von 2-Cyanoisopropylhydroperoxid

Als Reaktionslösung dient eine Lösung von 2 Gew.-% NaJ in 1-proz. H_2SO_4 . Diese Lösung muß mindestens 30 min alt sein; sie ist durch aus-
geschiedenes Jod gelb gefärbt.

Die verwendete Bürette soll eine Ablesegenauigkeit von 0,005 ml auf-
weisen (Kolbenbürette). Zweckmäßig ist auch ein Magnetrührer.

In einem 50 ml-Erlenmeyer-Kölbchen werden 25 ml der sauren NaJ-
Lösung und etwa 1 ml einer etwa 0,5-proz. Stärkelösung vorgelegt. Die
tiefblaue Lösung wird mit Thiosulfat gerade bis zur Entfärbung versetzt;
es darf nicht übertitriert werden. Dann erst wird das Peroxid in Form
einer Lösung zugegeben, die bei den vorgeschlagenen Versuchsbedingun-
gen 0,1 bis 0,2 mmol aktiven Sauerstoff enthalten soll. In dem Maße, in
dem das Jod in Freiheit gesetzt wird, läßt man sofort n/20 Thiosulfat-
lösung zulaufen. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die Probelösung
für mindestens 3 min farblos bleibt. Bei dieser Arbeitsweise ist mit
einem Blindwert von höchstens 0,01 ml zu rechnen.

Die Titerstellung für die Thiosulfatlösung erfolgt auf die beschriebene
Weise mittels bekannter Mengen an Chinon oder Chinhydron, die in Es-
sigester oder Benzol gelöst eingesetzt werden; mehr als 1 ml Essig-
ester stören die Erkennung des Endpunktes.

Diese jodometrische Methode ist auch zur Bestimmung anderer Hydro-
peroxide geeignet. Dabei ist es aber unter Umständen nötig, Ammonium-
molybdat als Katalysator zuzusetzen (bei den genannten Mengen etwa 50
mg) und eventuell auf etwa 50°C zu erwärmen. Selbst tert.-Butylhydro-
peroxid läßt sich so innerhalb von 10 bis 15 min austitrieren.

Bei in Wasser schwerer löslichen Hydroperoxiden ist es zweckmäßig, die Probe vor der Zugabe zur NaJ-Lösung in Essigester oder Benzol zu lösen.

Kupfer-Pyridin-Test zum Nachweis von Cyanat (Variante der Methode nach Werner⁽²⁾)

Etwa 2 ml der schwach alkalischen Probelösung werden mit wenigen Tropfen verdünnter CuSO_4 -Lösung versetzt, so daß gerade eine deutliche Trübung von Cu(OH)_2 auftritt. Dann setzt man einige Tropfen Pyridin und etwa 0,5 ml Benzol zu, säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt sofort kräftig durch. Eine Blaufärbung der Benzolschicht beweist Cyanat. Durch Cyanid wird die Reaktion gestört.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Literatur

1. M. Talat-Erben und N. Önel, Can. J. Chem. **38**, 1154 (1960).
2. E. A. Werner, J. Chem. Soc. (London) **123**, 2577 (1923).