

Reduktion des aus Adonis vernalis gewonnenen 2,6-Dimethoxy-chinons.

2 g Dimethoxy-chinon wurden in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet. Das Chinon ging bald vollständig in Lösung. Der Kolben wurde verschlossen über Nacht stehen gelassen und dann das entstandene Dimethoxy-hydrochinon mit Natriumchlorid ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 160°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestelltem Dimethoxy-hydrochinon zeigte keine Depression.

3,782 mg Subst. gaben 7,865 mg CO₂ und 1,995 mg H₂O
 $C_8H_{10}O_4$ Ber. C 56,47 H 5,93%
 Gef. „ 56,72 „ 5,90%

Herrn F. Erne danke ich für die Ausführung der Mikroanalysen.

Basel, Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co.,
 Aktiengesellschaft.

**Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch
 ultraviolettes Licht**

von Fr. Fichter und Albert Schnider¹⁾.

(30. IX. 30.)

Wenn Di-acidyl-peroxyde als Zwischenprodukte der Kolbe'schen Elektrosynthese auftreten, so muss man erwarten, dass diese Di-acidyl-peroxyde ihrerseits durch geeignete Mittel auch ohne Elektrolyse unter Kohlendioxydabspaltung in die synthetischen Kohlenwasserstoffe übergehen. Bei der Zerlegung der Peroxyde durch Erwärmen tritt aber Explosion ein, und dabei steigert sich die Temperatur derart, dass die primär gebildeten Kohlenwasserstoffe oft sekundäre pyrochemische Umwandlungen erleiden; man erhält beispielsweise bei der thermischen Zersetzung des äusserst explosiven Di-acetyl-peroxyds mehr Methan als Äthan.

Ein Fortschritt in dieser Richtung ist nun Oswald James Walker²⁾ zu verdanken, dem es gelang, Di-acetyl-peroxyd durch Belichtung mit einer Quecksilberdampf Lampe fast glatt in Kohlendioxyd und Äthan zu spalten; bei dem von ihm mit *d* bezeichneten Versuch³⁾ erhielt er beispielsweise (abgesehen von untergeordneten Mengen von Äthylen,

¹⁾ Kurzer Auszug aus dem III. Teil der Dissertation A. Schnider, Basel 1930.

²⁾ Soc. 1928, 2044.

³⁾ Loc. cit. 2044.

Sauerstoff und Kohlenoxyd) auf 68,4 Vol. Kohlendioxyd 23,6 Vol. Äthan neben 3,9 Vol. Methan, während eine Zersetzung nach der Gleichung



auf 2 Vol. CO_2 1 Vol. C_2H_6 liefern müsste. Die Ausbeute an Äthan erreichte demnach 69% des nach dem entwickelten Kohlendioxydvolumen zu erwartenden.

O. J. Walker zieht freilich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Zersetzung des Di-acetyl-peroxyds durch ultraviolettes Licht nicht in einer einfachen Spaltung in Kohlendioxyd und Äthan beruhe. Er betont dann namentlich, dass beim explosiven Zerfall hauptsächlich Methan und Kohlendioxyd sich bilden. Will man aber diese Reaktion formulieren, so entsteht die grosse Verlegenheit, die Stoffe Methan und Kohlendioxyd mit der Formel des Di-acetyl-peroxyds zu verknüpfen; ohne wasserstoffärmere Nebenprodukte, die sich in den Rückständen der Zersetzungsversuche befinden müssen, ist das unmöglich. Nur die Untersuchung dieser (allerdings schlecht charakterisierten, oft verkohlten) Nebenprodukte wäre imstande, den Verlauf der thermischen Zersetzung restlos aufzuklären. Ausserdem wird in der angezogenen Arbeit der Zusammenhang der Acetatelektrolyse mit den Elektrolysen der homologen Säuren zu wenig berücksichtigt, die durch die Peroxyd- und Persäure-Hypothese (für die Fälle, wo Alkohole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen) unter einem Gesichtspunkt zusammengefasst werden¹⁾.

Um an einem bekannten Beispiel die Wirkung des ultravioletten Lichtes kennen zu lernen, wählten wir das Di-benzoyl-peroxyd; allerdings handelt es sich dabei nicht um die Nachahmung einer *Kolbe'schen* Elektrosynthese, aber dieses Peroxyd bot den Vorzug, dass seine thermische Zersetzungen unter den verschiedensten Bedingungen genau untersucht sind²⁾.

¹⁾ Es sei uns hier gestattet, noch zwei kleine Missverständnisse in der Publikation von *O. J. Walker* richtig zu stellen. Er weist darauf hin, dass *R. E. Gibson*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 151 (1924), bei der Elektrolyse von Trichloressigsäure Hexachloräthan erhielt, und bemerkt dazu, das nach der Peroxydtheorie als Zwischenprodukt anzunehmende Di-trichloracetyl-peroxyd existiere nicht. *H. Gelissen*, Proefschrift Delft 1925, S. 46, hat aber das Peroxyd dargestellt und gezeigt, dass es beim Zerfall unter anderem nach der *Kolbe'schen* Reaktion Hexachloräthan liefert. — Ferner sagt *O. J. Walker*, die einzige elektrolytische Bildung von Methan aus Acetaten sei durch *Baur* mit kommutiertem Gleichstrom verwirklicht worden, Z. El. Ch. **29**, 105 (1923). Aber schon *J. Petersen* hat bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbiacetat bei 155° (und mit anderen ähnlichen Mischungen) mit Gleichstrom Methan neben Äthan erhalten, Z. El. Ch. **20**, 328 (1915). Über die Bedeutung der höheren Temperatur dabei siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 81 (1930).

²⁾ *Fr. Fichter* und *A. Fritsch*, Helv. **6**, 335 (1923); *W. Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925); *J. Böeseken*, *H. Gelissen*, R. **43**, 869 (1924); *H. Gelissen*, *P. H. Hermans*, zahlreiche Abhandlungen B. **58** (1925) und **59** (1926); *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 151, 819 (1926); **10**, 620 (1927).

Apparatur.

Ein Quarzglasrohr von flachgedrückter Form mit zwei runden Enden (Länge des flachen Teils 140 mm, mit beidseits 20 mm langen Ansätzen; Breite 25 mm, Höhe 11 mm; Bodenfläche ca. 35 cm²) und ein dieses umhüllendes Quarzglasrohr von 35 mm Durchmesser und 160 mm Länge werden durch Gummischlauchringe derart mit zwei aus gewöhnlichem Glas angefertigten Endstücken verbunden, dass ein in der Mitte aus Quarzglas bestehender *Liebig'scher* Kühler vorliegt. Die zu belichtende Substanz kommt in dünner Schicht auf den Boden des flachen Innenrohres zu liegen und kann dann, wenn das Kühlwasser durchströmt, ohne die Gefahr einer Erwärmung bis auf einen Abstand von 75 mm dem Quecksilberlichtbogen genähert werden.

Bei einzelnen Versuchen haben wir das Di-benzoyl-peroxyd direkt bestrahlt, indem es in flacher Schicht auf Glasplatten ausgebreitet wurde. Diese Platten aber müssen mindestens 150 mm von der Quarzlampe entfernt bleiben, um Verpuffung zu vermeiden, und auch dann wird ein gewisser Teil des entstehenden Diphenyls durch die Erwärmung verflüchtigt.

Um das sich bildende Kohlendioxyd zu messen, wurde das hintere Ende der Kühler-röhre mit einer Kalilaugewaschflasche, das vordere Ende mit zwei kleinen, mit abgemessenem, frisch titriertem Barytwasser beschicktem Waschfläschchen verbunden. Während der Belichtung wurde langsam ein kohlendioxyd-freier Luftstrom durchgesaugt. Der Rückstand in der Quarzglasröhre wurde zur Aufarbeitung herausgekratzt, und der Rest mit Chloroform herausgelöst.

Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultraviolette Licht.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Zersetzung schwer bis zu Ende geführt werden kann. Das verwendete Di-benzoyl-peroxyd¹⁾ wurde vorsichtshalber noch einmal aus Chloroform unkrySTALLISIERt; Smp. 103°, Expl. 104—105°.

0,2761 g Subst. verbrauchten 24,6 cm³ 0,092-n. Na₂S₂O₃
 C₁₁H₁₀O₄ Ber. O 6,609 Gef. O 6,56%
 Gehalt an Peroxyd 99,2%

Nach kurzer Belichtung trübt das entweichende Gas die Bariumhydroxydlösung. Aber die anfängliche reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd lässt bald nach:

Tabelle I.
 0,2010 g C₁₄H₁₀O₁

Zeit (Minuten) . .	15	30	45	60	75	90	105	120	180	480	720	1440
cm ³ 0,1-n. Ba(OH) ₂												
Gesamtverbrauch .	3,2	5,7	6,3	6,7	7,0	7,25	7,45	7,65	8,20	8,65	8,70	8,80
Prozent der theoretischen Kohlendioxydausbeute . . .	9,7	17,3	19,1	20,4	21,3	22,0	22,6	23,2	24,9	26,2	26,4	26,7

¹⁾ Wir verdanken es der Liebenswürdigkeit von Dr. H. Gelissen und der Firma *Noury & Van der Lande* in Deventer.

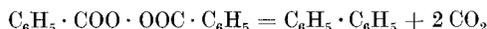
Den Grund erkennt man bei Betrachtung der bestrahlten Substanz ohne weiteres: das Gemisch der Zersetzungsprodukte bildet auf dem unveränderten Di-benzoyl-peroxyd einen zähen, glasigen, zusammenhängenden Überzug, dessen dunkelgelbe Farbe die ultravioletten Strahlen verschluckt und so eine durchgreifende Reaktion verhindert.

Die belichteten Substanzproben aus 20 Versuchen, zusammen 5,2 g, wurden nun ohne Rücksicht auf das noch vorhandene Di-benzoyl-peroxyd mit Wasserdampf destilliert. Dadurch gewinnt man mühelos Diphenyl und Benzoesäure, während ein amorpher harzartiger, in der Hitze dickflüssiger Rückstand im Kolben bleibt. Das erste, sauer reagierende Destillat wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei nun reines Diphenyl (0,5 g) übergeht. Smp. 69°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol Smp. 70°.

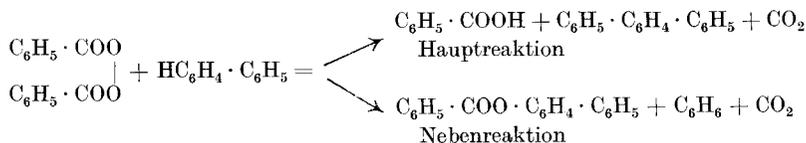
0,2310 g Subst. gaben 0,7921 g CO₂ und 0,1306 g H₂O

C ₁₂ H ₁₀	Ber. C	93,46	H	6,54%
	Gef. „	93,51	„	6,33%

Durch obige Titrations und diese Elementaranalyse ist festgestellt, dass das Di-benzoyl-peroxyd unter dem Einfluss des ultravioletten Lichtes nach der *Kolbe*'schen Synthese zerfällt:



Wir versuchten nun, die quantitativen Ausbeuten, bezogen auf das in Reaktion getretene Di-benzoyl-peroxyd, und die Natur der Nebenprodukte zu ermitteln. Die letzteren sind besonders wichtig, denn bei der thermischen Zersetzung bildet sich unter anderm regelmässig Terphenyl, C₆H₅ · C₆H₄ · C₆H₅, dessen Entstehung *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*¹⁾ durch die Einwirkung von Di-benzoyl-peroxyd auf bereits vorhandenes Diphenyl nach dem R. H.-Schema erklären.



*H. Erlenmeyer*²⁾ hat später bewiesen, dass die Entstehung der in reichlicher Menge auftretenden Benzoesäure auf einer davon verschiedenen Reaktion beruht, indem nämlich ein Teil des Peroxyds in Sauerstoff und Benzoesäure-anhydrid zerfällt, worauf der Sauerstoff einen anderen Teil des Peroxyds unter Bildung von Wasser oxydiert und so die Gelegenheit zur Umwandlung des Anhydrids in Benzoesäure bietet.

Wegen der Möglichkeit einer sekundären Reaktion zwischen Di-benzoyl-peroxyd und bereits entstandenem Diphenyl ist die obige Aufarbeitungsmethode mit einer lange fortgesetzten Destillation mit Wasser-

¹⁾ B. 58, 285 (1925); 59, 662 (1925).

²⁾ Helv. 10, 620 (1927).

dampf nicht recht geeignet. Auch gelingt es nur schwer, das Diphenyl aus den dickflüssigen Harzrückständen völlig herauszubekommen. Darum wurde, nach Belichtung und Bestimmung des Kohlendioxyds, das unveränderte Peroxyd durch gelindes Erwärmen (60—70°) mit Aceton-haltiger Kaliumjodidlösung reduziert und in Kaliumbenzoat übergeführt. Die Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfat ergab dann die Menge des noch vorhandenen Peroxyds. Hierauf wurde die Lösung durch einen Alundumtiegel abfiltriert und so Diphenyl und harzige Anteile gesammelt. Die Trennung von Diphenyl und Harz erfolgt durch Destillation im Vakuum.

Das Filtrat vom Diphenyl reagiert sauer, weil es freie Benzoesäure enthält, die mit 0,1-n. Natronlauge titriert werden kann.

In Tabelle II sind 8 solcher Versuche vereinigt; bei den beiden letzten wurde das Di-benzoyl-peroxyd mit der 5-fachen Menge durchsichtigen Quarzpulvers verdünnt und länger belichtet und dadurch völlig zersetzt.

Tabelle II.

Vers. Nr.	Belich- tungs- dauer Std.	ange- wandt g	Peroxyd		gef. g	CO ₂	
			zersetzt g	zersetzt Anteil %		ber. g	Ausbeute %
1	6	0,2010	0,0663	33,0	0,0190	0,0241	78,8
2	6	0,2227	0,0712	31,9	0,0207	0,0259	80,0
3	6	0,2480	0,0769	31,1	0,0231	0,0279	82,6
4	6	0,2230	0,0713	32,0	0,0208	0,0259	80,0
5	6	0,2475	0,0817	33,0	0,0227	0,0297	76,4
6	6	0,2351	0,0776	33,0	0,0217	0,0282	77,0
7	12	0,2100	0,2100	100	0,0648	0,0762	85,0
8	12	0,2551	0,2551	100	0,0798	0,0927	86,0

Von der Gesamtmenge des bestrahlten Peroxyds der Versuche 1—6, 1,3773 g, waren zersetzt 0,4450 g; das aus den 6 Versuchen isolierte Diphenyl wog 0,21 g, während sich 0,2832 g hätten bilden können. Die Ausbeute betrug also 74,1% und hielt sich auf derselben Höhe wie die Ausbeute an Kohlendioxyd. Ausserdem blieb im Destillierkölbchen ein Rückstand von 0,039 g oder 8,7% vom Gewicht des zersetzten Di-benzoyl-peroxyds, so dass mit den etwa 0,06 g freier Benzoesäure, die durch Titration nachgewiesen wurden und die 13,4% der möglichen Menge ausmachen, unter Zugrundelegung der mittleren Kohlendioxydausbeute (79,1%) von Versuch 1—6 der Verbleib des verbrauchten Di-benzoyl-peroxyds nachgewiesen ist.

Bei einem grösseren Zersetzungsversuch mit im ganzen 90 g Di-benzoyl-peroxyd, die auf Glasscheiben offen 48 Std. lang belichtet wurden und bei denen ebenfalls das unzersetzte Peroxyd vor der Aufarbeitung durch Kaliumjodid reduziert wurde, kam ein Teil der in

Wasser unlöslichen Stoffe (Diphenyl + harzige Produkte) zur Vakuumdestillation, ein anderer Teil zur Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck. Aber ausser Diphenyl und einem Rest von Benzoesäure liess sich keiner der sonst vermuteten Stoffe wie Terphenyl oder Phenyl-benzoat auffinden. Das „Harz“, dessen Menge bei längerer Bestrahlung zunimmt, blieb amorph und gab keine irgend charakterisierbaren Stoffe.

Demnach besteht die im ultravioletten Licht vollzogene Zersetzung, soweit wir bis jetzt ermitteln konnten, zum Unterschied von den Reaktionen, die beim Erwärmen von Di-benzoyl-peroxyd verlaufen, nur in der Zerlegung in Kohlendioxyd und Diphenyl, die — was durch das Vorhandensein freier Benzoesäure bewiesen wird — begleitet ist von der durch *H. Erlenmeyer* nachgewiesenen intramolekularen Oxydation, die eben jene nicht charakterisierbaren Harze liefert.

Dieser Schluss wird bestätigt durch einen Belichtungsversuch mit Di-benzoyl-peroxyd in Chloroform. *J. Böeseken* und *H. Gelissen*¹⁾ haben durch Erwärmen dieser beiden Stoffe die Synthese der ω -Trichlor-p-toluylsäure vollzogen. Wir bekamen bei der Belichtung wohl eine Kohlendioxydentwicklung, aber die interessante ω -Trichlor-p-toluylsäure, oder ihr Verseifungsprodukt, die Terephtalsäure, liessen sich trotz Verwendung von 30 g Ausgangsmaterial nicht auffinden²⁾.

Andrerseits sei angeführt, dass die Zerlegung von Di-benzoyl-peroxyd in Diphenyl und Kohlendioxyd auch gelingt, wenn man das Peroxyd zwischen zwei Glasplatten bringt und mit stillen elektrischen Entladungen behandelt. Auch in diesem Fall wird das Produkt klebrig; die intramolekulare Oxydation und die sie begleitende Harzbildung lässt sich nicht ausschliessen.

Die Ausbeute an Diphenyl ist bei der ultravioletten Belichtung des Di-benzoyl-peroxyds etwas besser als bei der thermischen Zersetzung; *W. Dietrich*³⁾ gewann dort im günstigsten Fall 53,4% der theoretischen Ausbeute, während wir hier in den besten Versuchen über 70% gekommen sind.

Demnach ist die Zersetzung durch ultraviolettes Licht auch beim Di-benzoyl-peroxyd dazu geeignet, die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese glatter zu vollziehen, als dies durch den Explosionsversuch möglich ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

¹⁾ R. 43, 869 (1924).

²⁾ Es entstanden ausserdem Diphenyl, Hexachloräthan (aus dem Chloroform), Benzoesäure, Benzol (vgl. *H. Erlenmeyer*, *Helv.* 9, 151 (1929)) und vermutlich ein Säurechlorid.

³⁾ *Helv.* 8, 149 (1925).