

Erhöht man in den oben beschriebenen Ansätzen die Menge an Diazonium-Salz auf etwa 1 g, so erfolgt die Polymerisation sehr schnell und unter Umständen so heftig, daß die Substanz aus dem Gefäß herausgeschleudert wird. Bei Verwendung von *p*-Chlorbenzol-diazoniumsulfat enthält das gereinigte Polyacrylnitril etwa 1% Chlor. Das Anion geht nicht in das Polymere ein, da bei Auslösung der Polymerisation durch Benzoldiazoniumchlorid bzw. -sulfat weder Chlor noch Sulfat in das Polymerisat eingebaut wird.

Versucht man die Polymerisation mit anderen Basen als Triäthylamin einzuleiten, so ergibt sich folgendes Bild: Alkoholisches Kaliumhydroxyd wirkt wie Triäthylamin und bringt unter Stickstoff-Entwicklung Acrylnitril zur Polymerisation. Äthyl- und Diäthylamin geben gelb-rote Lösungen, keine Stickstoff-Entwicklung und keine Polymerisation. Analog verhalten sich die aromatischen Basen: Anilin, Methyl- und Dimethylanilin. Wie bereits erwähnt, löst *p*-Chlorbenzol-*syn*-diazohydroxyd die Polymerisation aus.

### 178. Leopold Horner und Clemens Betzel: Notiz über die explosionsartige Zersetzung von Dibenzoylperoxyd durch Dimethylanilin\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 7. Mai 1953)

Festes Dibenzoylperoxyd zersetzt sich bei Zugabe eines Tröpfchens Dimethylanilin zu Kohlendioxyd, Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat und einem Gemisch partiell benzooylierter und statistisch verknüpfter Polyphenylene. Träger der Reaktion sind Phenyl-Radikale.

In einer Reihe von Untersuchungen haben wir uns mit der Umsetzung von Dibenzoylperoxyd mit tertiären Aminen in Lösung befaßt<sup>1)</sup>. Die vorliegende Mitteilung stellt einen Beitrag zu den stofflichen Veränderungen dar, die eintreten, wenn man festes Dibenzoylperoxyd mit einem Tröpfchen eines tertiärenamins, z. B. Dimethylanilin, in Berührung bringt. Nach einer sich nach Sekunden bemessenden Induktionszeit tritt nämlich unter Ausstoßung eines farblosen Rauchpilzes eine explosionsartige Zersetzung ein. Um in die Natur der bei der Explosion entstehenden Umsetzungsprodukte Einblick zu bekommen, haben wir die Reaktion zunächst in einem großen, enghalsigen Glasgefäß durchgeführt. Als Hauptprodukte konnten wir Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd sowie hochsiedende Öle isolieren. Wegen der erheblichen Substanzverluste, die beim Arbeiten im offenen Gefäß auftreten, haben wir dann die Umsetzung in einen Autoklaven verlegt. Hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung der so erhaltenen Reaktionsprodukte treten die im offenen System als Hauptprodukte gefundenen Verbindungen auf Kosten der hochsiedenden, öligen Anteile zurück.

Wir haben uns bis jetzt vergeblich bemüht, aus diesen Ölen einheitliche Verbindungen herauszuarbeiten. Durch Destillation bzw. Adsorption gelingt lediglich die Aufteilung in eine nieder- und höhermolekulare Fraktion. Die Analyse des höhermolekularen Anteils zeigt, daß es sich ganz überwiegend um ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom mitt-

\*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 61, 411 [1949]; Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1949], 579, 175 [1953].

leren Mol.-Gewicht 430 (kryoskopisch) handelt (Sauerstoffgehalt: 1.8%). Bei der niedermolekularen Fraktion betrug der Sauerstoffgehalt 6% bei einem mittleren Mol.-Gewicht von 270.

Wir sind der Meinung, daß wir es bei den öligen Reaktionsprodukten mit einem statistisch verknüpften und partiell benzylierten Gemisch von Polyphenylenen zu tun haben, deren Uneinheitlichkeit aufs engste mit der ungesteuerten Art ihrer Bildung zusammenhängt. Der Rückgang des Anteils an Diphenyl im geschlossenen System legt die Annahme nahe, daß es sich um eine am Reaktionsort, vielleicht aber auch in der Gasphase ablaufende RH-Reaktion unter besonderer Beteiligung von Phenyl-Radikalen handelt.

Reaktionsbilder, welche die Umsetzung in ihrem Ablauf verständlich machen, wurden von H. Gelissen<sup>2)</sup> und H. Wieland<sup>3)</sup> gegeben.

### Beschreibung der Versuche

12.1 g (0.05 Mol) fein gepulvertes Dibenzoylperoxyd wurden mit 500 mg Dimethylanilin (in eine dünnwandige Ampulle eingeschmolzen und im Autoklaven zertrümmert) im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verläuft spontan unter Druckerhöhung (etwa 12 Atm.) und starker Wärmetönung. Nach langsamer Abkühlung des Autoklaven auf Zimmertemperatur wurde das bei der Reaktion entstandene Kohlendioxyd langsam durch eine enge Capillare in 3 hintereinander geschaltete, mit gesätt. Barytwasser gefüllte Absorptionsgefäße geleitet. Die ausgewogene Menge an Bariumcarbonat entsprach 3.6 g Kohlendioxyd.

Der dunkle und schmierige Rückstand im Autoklaven löst sich leicht in Chloroform. Durch Ausschütteln mit Soda-Lösung wurden 1.2 g Benzoesäure abgetrennt. Die von sauren Anteilen befreite organische Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Auf das Chloroform folgte Diphenyl (2 g); Schmp. 69°.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation betrug nach dem Trocknen i. Vak. 5.1 g. Das dunkelgefärbte, hochviscose Produkt wurde in trockenem Benzol aufgenommen und durch eine Aluminiumoxyd-Säule geschickt. Der erste farblose Durchlauf hinterließ beim Eindampfen eine farblose Verbindung, die bei 70° schmolz und mit Phenylbenzoat identisch ist. Die dunkel gefärbten weiteren Durchläufe konnten trotz vieler Bemühungen nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur nochmaligen Fraktionierung wurden die öligen Anteile abermals in größerer Verdünnung durch eine längere Aluminiumoxyd-Säule geschickt und willkürlich zwei Fraktionen aufgefangen. Auch ihre Abdampfdruckstände zeigten keine Kristallisationsneigung.

1. Fraktion: Gef. C 88.21 H 5.83 O 5.92 Mol.-Gew. 270

2. Fraktion: Gef. C 92.08 H 5.10 O 1.81 Mol.-Gew. 430

Rückstand: 0.71%.

Die Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt. Der Sauerstoffgehalt wird esterartig gebundener Benzoesäure zugeordnet; denn bei der Destillation i. Vak. wird bei 170° eine geringe Menge an Benzoesäure thermisch abgespalten.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 285 [1925]; dort ist die ältere Literatur zusammengetragen.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 480, 158 [1930], 532, 166 [1937], 551, 249 [1942].