

[*p*-Methoxy- ω -methyl-phenacyl]-phenacyl-dimethyl-ammoniumbromid: Aus ω -Dimethylamino-acetophenon und *p*-Methoxy-*ms*-brompropionphenon: rhombische Täfelchen vom Schmp. 150°; die Pikrylchlorid-Reaktion ist bräunlich rot. Bei der Behandlung mit 2*n*NaOH werden zwei tertiäre Basen erhalten. I: gelbe Rhomben vom Schmp. 117°. II: spitze, gelbe Pyramiden vom Schmp. 93°.

C₂₀H₂₃O₃N (325.4) Ber. C 73.82 H 7.13 N 4.31 Gef. C 73.60 H 6.92 N 4.29 (Base I)
Gef. C 73.83 H 7.01 N 4.21 (Base II)

Die entsprechenden Hydrobromide zeigen folgende Analysenwerte:

C₂₀H₂₃O₃N·HBr (406.3)

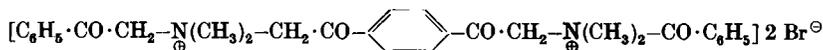
Ber. C 59.12 H 5.95 N 3.45 Br 19.67

Gef. C 59.09 H 5.88 N 3.32 Br 19.64 (Hydrobromid I vom Schmp. 177°)

Gef. C 59.22 H 6.01 N 3.32 Br 19.65 (Hydrobromid II vom Schmp. 185°).

Beide Salze erleiden beim Kochen in Wasser keine Spaltung.

Aus 1.4-Bis-bromacetyl-benzol und ω -Dimethylamino-acetophenon in 20 Tln. Aceton erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Salz



Die erst entstehende, harzige Fällung hat sich nach 12 Stdn. in ein Kristallpulver umgewandelt. Aus wäßr. Aceton werden feine Kristalle von Schmp. 193° (Aufschäumen) erhalten.

(C₃₀H₃₄O₄N₂)Br₂ + H₂O (864.4) Ber. C 54.23 H 5.46 Br 24.05

Gef. C 54.19 H 5.29 Br 23.40

Das („doppelte“) Dibenzoyläthylen (VI) erhielt man daraus nach Methode B. Zwischen durch wurde die Reaktion unterbrochen, um das ausgeschiedene, feste Harz zu pulverisieren. Das Rohprodukt wurde mit Methanol gewaschen und aus Chloroform zu gelben, flachen Nadelchen vom Schmp. 201–202° umkristallisiert.

C₂₆H₁₈O₄ (394.4) Ber. C 79.17 H 4.60 Gef. C 79.02 H 4.56

121. Wolfgang Kirmse und Leopold Horner: Beitrag zum induzierten Zerfall der Perbenzoesäure

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]

(Eingegangen am 30. November 1955)

Es wird gezeigt, daß man dem Perbenzoat-Anion durch Oxydationsmittel ein Elektron entziehen kann. Hierdurch wird ein Kettenzerfall zu Benzoat und Sauerstoff eingeleitet. Zwischen p_{H} 6–9 wirkt in diesem Sinne die freie Perbenzoesäure oxydierend auf ihr Anion und gibt gleichzeitig Anlaß zur Bildung von Dibenzoylperoxyd.

Reaktion Benzolsulfochlorid-Natriumperbenzoat

Bei Versuchen zur Darstellung gemischter Acyl-sulfonylperoxyde ließ man Benzolsulfochlorid auf Natriumperbenzoat-Lösungen einwirken in der Absicht, zum Benzolsulfonyl-benzoyl-peroxyd zu gelangen. Die Reaktion nahm jedoch nicht den gewünschten Verlauf.

In wäßriger Suspension zersetzte sich das Perbenzoat weitgehend unter Sauerstoffentwicklung. In geringer Menge konnte ein kristallines Peroxyd

isoliert werden, das sich überraschenderweise als Dibenzoylperoxyd erwies. Glatter verlief die Reaktion im homogenen System Wasser-Dioxan 1:1. Die erfaßbaren Reaktionsprodukte zeigt Tafel 1.

Tafel 1. Reaktion von Benzolsulfochlorid mit Natriumperbenzoat in Wasser-Dioxan 1:1 bei 0°

Eingesetzt	Benzolsulfochlorid	34.8 mMol	11.9 mMol
	Na-Perbenzoat		
Gefunden	Dibenzoylperoxyd	8.40	3.16
	Benzoessäure	14.62	4.14
	CO ₂	2.86	1.10
	Summe der CO ₂ -Gruppen	34.28	11.55
	Phenol	1.94	0.74
	Sulfonsäure	22.05	8.61
	Cl [⊖]	31.83	10.45

Etwa 75 % der eingesetzten Oxydationsäquivalente entweichen als Sauerstoff. Schwefelsäure war niemals nachzuweisen, das Phenol muß daher aus dem Perbenzoat stammen. Während der Reaktion war im Gasraum freies Chlor nachzuweisen, dieses dürfte den kleinen Fehlbetrag an Cl[⊖] decken. Größer ist das Defizit an Sulfonsäure. Tatsächlich blieb nach Abtrennung der aufgeführten Produkte ein schwefelhaltiger Rückstand, aus dem nichts Definiertes herausgeholt werden konnte.

Die Reaktion verläuft nicht stöchiometrisch. Bei Verwendung der halben molaren Menge Benzolsulfochlorid erhält man praktisch die gleiche Ausbeute an Dibenzoylperoxyd. Bei noch kleineren Mengen sinkt die Ausbeute, jedoch ohne erkennbare Beziehung zum eingesetzten Sulfochlorid.

Das Benzolsulfochlorid kann in dieser Reaktion wirken:

1. als Oxydationsmittel. Sulfochloride machen aus NaJ in Aceton Jod frei¹⁾, oxydieren Alkylaniline zu Triphenylmethanfarbstoffen^{2,3)} und können an radikalischen Redoxvorgängen teilnehmen⁴⁾.

2. durch Einfluß auf den p_{H} -Wert. Infolge Verseifung des Sulfochlorids wird die anfangs schwach alkalische Lösung während der Versuche sauer. Wurde stets alkalisch gehalten, so entstand kein Dibenzoylperoxyd, Phenol und CO₂, sondern quantitativ Benzoessäure, Sulfonsäure und Cl[⊖].

Es wurden daher getrennt untersucht:

1. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Natriumperbenzoat.
2. Das Verhalten von Perbenzoesäure/Perbenzoat bei verschiedenem p_{H} .

¹⁾ H. Kroopelin u. K. Born, Naturwissenschaften **38**, 156 [1951].

²⁾ F. Bergel u. H. Döring, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 844 [1928].

³⁾ B. Wurzschnitt, Z. analyt. Chem. **133**, 17 [1951].

⁴⁾ L. Horner u. H. Nickel, Liebigs Ann. Chem. **597**, 20 [1955].

Oxydation des Perbenzoat-Anions

Durch Oxydationsmittel wie Chlor, Brom, Permanganat, Fe^{III} und Cu^{II} (letztere in Tartratlösung) wird gleichfalls Dibenzoylperoxyd gebildet. Allerdings sind die Ausbeuten wesentlich geringer als bei der Sulfochloridreaktion, und die Sauerstoffentwicklung steht mehr im Vordergrund (Tafel 2). Genauer wurde die Reaktion mit Chlor untersucht (Tafel 3).

Tafel 2. Reaktion von Natriumperbenzoat mit Brom
in 50 ccm Wasser-Methanol 1:1 24 Stdn. bei 20°

Na-Perbenzoat mMol	7.38	7.38	7.38	7.38
Brom	7.31	3.66	1.83	0.71
	(1:1)	2:1	4:1	10:1)
Dibenzoylperoxyd %	5.66	5.06	2.96	2.68

Tafel 3. Reaktion von Natriumperbenzoat mit Chlor

Konzentration in Mol/l		Mol.-Verhältnis		Ausbeute Dibenzoylperoxyd %	Oxydationsäquivalente i. d. Lösg. %
Na-Perbenzoat	Chlor				
20 Stdn. bei 25° C					
0.126	0.0252	5:1		6.28	26.6
0.126	0.0101	12.5:1		7.08	16.0
0.126	0.00505	25:1		10.74	7.83
0.144	0.00288	50:1		8.48	1.58
0.144	0.00144	100:1		5.90	0.78
0.144	0.00072	200:1		2.88	0.82
0.144	0.00029	500:1		—	4.84
0.144	0.00014	1000:1		—	8.16
Puffer p _H					
0.072	0.00144	50:1	5.6	5.66	32.1
0.072	0.00144	50:1	6.6	7.82	0.31
0.072	0.00144	50:1	7.6	7.98	—
120 Stdn. bei 25° C					
0.160	0.0160	10:1		7.54	—
0.160	0.0080	20:1		7.98	—
0.160	0.0032	50:1		7.70	—
0.160	0.0016	100:1		2.96	—
0.160	0.0008	200:1		—	—
0.160	0.0008	20:1		7.95	—
0.080	0.0040	20:1		14.4	0.25
0.040	0.0020	20:1		13.5	0.70
0.020	0.0010	20:1		9.40	3.28
Acrylnitril 0.5 ccm vor der Chlorzugabe					
0.160	0.0160	10:1	Polymerisation!	14.7	0.23
0.160	0.0080	20:1		16.2	0.20
0.160	0.0032	50:1	keine	13.1	0.19
0.160	0.0016	100:1	Polymerisation	10.2	0.12
0.160	0.0008	200:1		10.0	—

Tafel 3 und zusätzliche qualitative Versuche zeigen:

1. Die Ausbeute an Dibenzoylperoxyd steht in keinem erkennbaren Zusammenhang zur eingesetzten Chlormenge. Sie durchläuft in Abhängigkeit vom Mol.-Verhältnis ein Maximum, ebenso in Abhängigkeit von der Konzentration (bei konstantem Mol.-Verhältnis).

2. Polymerisation von Acrylnitril kann ausgelöst werden, allerdings nur bei relativ hohen Chlorkonzentrationen.

3. Die Reaktion ist an einen begrenzten p_H -Bereich gebunden. In alkalischer Lösung (Hypochlorit) findet zwar beschleunigter Zerfall des Perbenzoats unter Sauerstoffentwicklung aber keine Bildung von Dibenzoylperoxyd statt. In saurer Lösung bleibt die Perbenzoesäure unangegriffen. Dies spricht dafür, daß das Anion der Perbenzoesäure mit dem Oxydationsmittel reagiert.

Bei Durchführung der Reaktion im geschlossenen Gefäß wurde CO_2 -Entwicklung festgestellt (Tafel 4).

Tafel 4. Reaktion von Natriumperbenzoat mit Chlor im geschlossenen Gefäß

Fingesetzt: Na-Perbenzoat	32.2 mMol	30.14 mMol
Na-Benzoat	1.6	1.5
Chlor	1.61 (20:1)	0.64 (50:1)
Gefunden: CO_2 -Gruppen als		
Benzoessäure	27.75	26.17
Dibenzoylperoxyd	2.70	2.64
CO_2	3.14	2.49

Phenol entsteht nicht in nachweisbarer Menge. Die CO_2 -Entwicklung und die beobachtete Polymerisationsauslösung sprechen für das Auftreten von Benzoylradikalen.

Zerfall der Perbenzoesäure bei verschiedenen p_H -Werten

Die Bildung von Dibenzoylperoxyd aus Perbenzoat durch Änderung des p_H -wertes beobachteten schon A. v. Baeyer und V. Villiger⁵⁾. Sie erhielten beim Einleiten von Kohlendioxyd in Na-Perbenzoatlösung Dibenzoylperoxyd, Benzoessäure und Sauerstoff. Das gleiche Resultat wird mit einer Lösung von Na-Hydrogencarbonat oder sek. Na-Phosphat erzielt, oder wenn man Lösungen von Na-Perbenzoat und Perbenzoesäure etwa im molaren Verhältnis 1:1 mischt. Besonders wichtig ist, daß unter diesen Bedingungen Polymerisationsauslösung gegenüber Acrylnitril und Entfärbung von Diphenylpikryl-hydrazyl⁶⁻⁸⁾ beobachtet werden kann. Demnach liegt auch hier ein radikalischer Redoxvorgang vor.

Um einen tieferen Einblick zu erhalten, wurde die Zerfallsgeschwindigkeit der Perbenzoesäure bzw. ihres Anions in Abhängigkeit vom p_H gemessen.

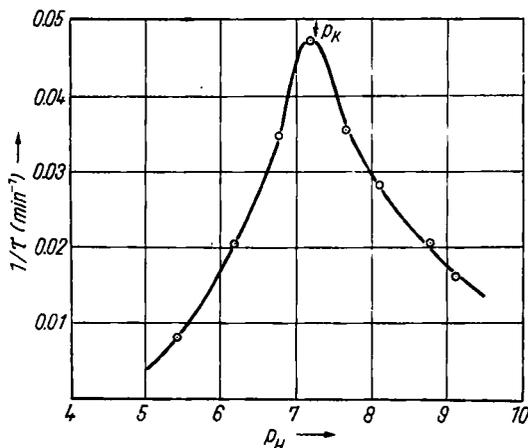
⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1578 [1900].

⁶⁾ P. D. Bartlett u. H. Kwart, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1051 [1950].

⁷⁾ M. Calvin u. J. A. Barltrop, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6153 [1952].

⁸⁾ R. Schulz u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **8b**, 160 [1953].

Da eine Reaktionsordnung nicht eindeutig festgelegt werden kann, wurde in der Abbild. der reziproke Wert der Halbwertszeit als Geschwindigkeitsmaß aufgetragen. Man findet ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beim



Abbild. 1. Zerfallsgeschwindigkeit von Perbenzoesäure bzw. ihres Anions in Abhängigkeit vom p_H -Wert; 0.01 *m* Perbenzoesäure in 0.2 *m* Borax-KH₂PO₄-Puffer

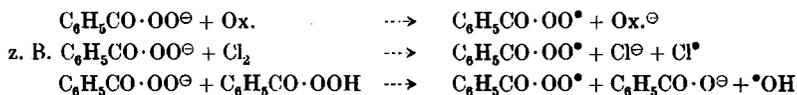
p_K -Wert der Perbenzoesäure. Dort besitzt das Produkt [RCO₃H] [RCO₃⊖] gleichfalls ein Maximum; mithin muß die Wechselwirkung zwischen Perbenzoesäure und Perbenzoat-Anion den wesentlichen Reaktionsschritt darstellen.

Nach diesen Befunden besteht die „ p_H -Wirkung“ darin, daß Perbenzoesäure gegenüber Perbenzoat-Anion als Oxydationsmittel wirkt, in gleicher Weise wie Chlor, Brom u. andere. Die Fähigkeit der Perbenzoesäure, an radikalischen Redoxprozessen mitzuwirken, zeigen Arbeiten von W. Kern und R. Schulz⁹⁾.

Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassend deuten:

1. Zwischen der Reaktion des Perbenzoat-Anions mit Sulfochlorid, mit Oxydationsmitteln oder (unter Abhängigkeit vom p_H) mit Perbenzoesäure besteht kein grundsätzlicher Unterschied, wenn auch das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte durch den Reaktionspartner beeinflusst wird.

2. Der Primärschritt der Reaktion besteht im Entzug eines Elektrons aus dem Perbenzoat-Anion (Oxydation):

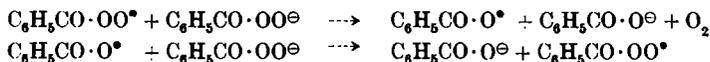


Dieser Vorgang wird dadurch möglich, daß die deformierende Feldwirkung der Carbonylgruppe auf den Peroxy-Sauerstoff sehr viel geringer ist als etwa auf den Carboxyl-Sauerstoff eines Carbonsäure-Anions. Die Elektronen des

⁹⁾ Makromolekulare Chem. 18, 210 [1954].

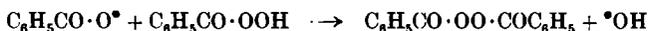
Peroxy-Sauerstoffs nähern sich in ihrem Verhalten einem einsamen Elektronenpaar. Einen ganz ähnlichen Vorgang formulierten kürzlich W. Kern und H. Willersinn für den katalysierten Zerfall von Alkylhydroperoxyden¹⁰).

3. Dem Primärschritt schließt sich eine Kettenreaktion an, die zur Bildung von Benzoat und Sauerstoff führt:



Diese Reaktion spielt sich im alkalischen Bereich ausschließlich ab (keine Bildung von Dibenzoylperoxyd). Sie entspricht dem Mechanismus des H_2O_2 -Zerfalls nach F. Haber und J. Weiss¹¹).

4. Dibenzoylperoxyd entsteht nur in einem p_{H} -Bereich, der freie Perbenzoesäure zuläßt, so daß deren Beteiligung angenommen werden muß. Mit Vorbehalt wird folgender Reaktionsablauf zur Diskussion gestellt:



Beschreibung der Versuche

Benzolsulfochlorid-Na-Perbenzoat (Beispiel): Ein 1-l-Dreihalskolben trug Tropftrichter, Vibro-Mischer, Gasein- und -ableitungsrohr. Vorgelegt wurden 100 ccm 0.695 n Na-Perbenzoatlösung¹²) und 100 ccm Dioxan. An das Reaktionsgefäß schlossen sich drei Waschflaschen mit je 50 ccm $n/2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ an. Unter Außenkühlung mit Eis, Röhren und Durchleiten von gereinigtem Stickstoff wurden 6.13 g Benzolsulfochlorid in 20 ccm Dioxan zugetropft: Gasentwicklung (Sauerstoff) und Abscheidung weißer Flocken. Nach 4 Stdn. wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, i. Vak. bei 25° 150 ccm abgedampft, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet: 2.06 g, Schmp. 110°, nach jodometrischer Titration 99.2% Dibenzoylperoxyd. Die Waschflaschen enthielten 2.45, 0.32 und 0.09 mMol CO_2 .

Das Filtrat vom Dibenzoylperoxyd wurde mit Äther extrahiert und in der wässrigen Phase Sulfonsäure und Cl^\ominus bestimmt. Der Ätherlösung wurde mit Hydrogencarbonat die Benzoesäure entzogen, anschließend mit Natronlauge das Phenol (mit Bromwasser titriert, als Tribromphenol identifiziert). Nach Abdampfen der verbleibenden Ätherlösung erhielt man 1.9 g zähes, gelbes, schwefelhaltiges Öl. Nicht kristallisierbar oder destillierbar.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Na-Perbenzoat: Ausgefallenes Dibenzoylperoxyd wurde in Eisessig unter Kohlendioxyd jodometrisch titriert. Bei höheren Chlorkonzentrationen kann nicht umgesetztes Chlor durch einen Luftstrom abgetrieben und so von nicht umgesetzter Perbenzoesäure unterschieden werden. Bei den quantitativen Versuchen (Ausführung wie oben) wurde durch eine nachgeschaltete KJ-Waschflasche vollständiger Chlorverbrauch nachgewiesen.

Zersetzung von Perbenzoesäure/Perbenzoat bei verschiedenem p_{H} : Es wurden z. B. 3.57 mMol Perbenzoesäure in 10 ccm Methanol und 35.7 ccm $n/1$ Na_2HPO_4 -Lösung in einem Zerewitinoff-Rohr vermischt. O_2 : 73.5% des eingesetzten aktiven Sauerstoffs, Dibenzoylperoxyd 2.2%, in Lösung 5.1%.

Polymerisationsauslösung: Etwa 5 ccm $n/1$ Na_2HPO_4 oder gesätt. NaHCO_3 -Lösung wurden mit 0.5 ccm Acrylnitril versetzt, 100 mg Perbenzoesäure zugesetzt und kräftig

¹⁰) Angew. Chem. 67, 580 [1955].

¹¹) Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 147, 332 [1934].

¹²) Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 431.

geschüttelt. Die gebildeten weißen Flocken wurden abgesaugt, durch Auskochen mit CHCl_3 von Dibenzoylperoxyd befreit und das Polyacrylnitril aus Dimethylformamid mit Methanol umgefällt. (In homogener Lösung gelingt die Polymerisation weniger gut.)

Diphenyl-pikryl-hydrazyl in Wasser-Methanol 1:1. Unter diesen Bedingungen bewirkten weder Na_2HPO_4 (NaHCO_3) noch Perbenzoesäure allein eine Entfärbung.

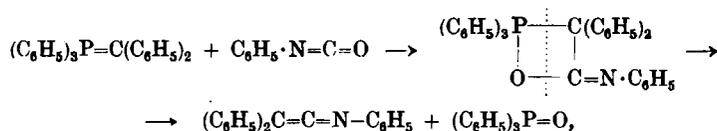
Kinetische Messungen: Verwendet wurde 0.2 *m* Borax-Kaliumdihydrogenphosphat-Puffer nach Kolthoff. Die Perbenzoesäure war durch Sublimation gereinigt und mindestens 98-prozentig. 5 ccm einer methanol. Lösung, die 20.0 ccm $n_{/10}$ Thiosulfat entsprachen, wurden mit 95 ccm Pufferlösung vermischt und jeweils 10 ccm mit $n_{/100}$ Thiosulfat titriert. Der p_{H} -Wert wurde mit Glaselektrode gegen gesätt. Kalomelektrode mit dem Metrohm-Titriskop gemessen (Genauigkeit $\pm 0.02 p_{\text{H}}$). Änderung während der Reaktion maximal $-0.05 p_{\text{H}}$. Alle Messungen im Thermostaten bei 25°.

Die Ermittlung des p_{K} -Wertes erfolgte unter Bedingungen, die den kinetischen Messungen entsprachen: 5.00 ccm 0.2 *m* Perbenzoesäure, 90.0 ccm Wasser, 5.00 ccm 0.1 *n* NaOH, sofort nach Vermischen gemessen: 7.26; 7.29.

122. Jules Meyer: Ergänzende Bemerkungen zur Arbeit von Georg Wittig und Ulrich Schöllkopf: Über Triphenylphosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien¹⁾

(Aus Basel eingegangen am 21. November 1955)

Die Lektüre dieser interessanten Arbeit über neue synthetische Möglichkeiten mit den Phosphin-methylen-Verbindungen erinnert mich an eine Reaktion, die ich während meiner Assistentenzeit bei Hrn. Prof. Staudinger in den Jahren 1918–19 entdeckte²⁾ und die sich nun als erster Repräsentant dieser Aufbaumethode erweist. Sie betrifft die Umsetzung des damals frisch entdeckten Triphenylphosphin-diphenylmethylen mit Phenylisocyanat



wobei ebenfalls eine Carbonylverbindung mit der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung unter intermediärer Vierringbildung und darauf folgender Spaltung zu einem Olefinaufbau, dem Diphenylketen-phenylimid, führt. Hier wird allerdings die CO -Verbindung in der Form des sehr reaktionsfähigen Phenylisocyanats verwendet (der Grund dafür lag in der damaligen Konstellation meiner Dissertationsarbeit), aber der Endeffekt ist derselbe. Ob bereits ein Keton oder Aldehyd mit dem Triphenylphosphin-diphenylmethylene reagiert, wurde damals nicht geprüft und mußte erst noch untersucht werden, denn nach Wittig und Schöllkopf reagiert das Triphenylphosphin-mono-phenylmethylene schon nicht mehr mit Benzophenon, sondern nur noch mit dem reaktionsfähigeren Benzaldehyd.

Hingegen konnte G. Lüscher³⁾ das Diphenylketen mit obigem Phosphinmethylen-derivat in Reaktion bringen. Bei 2stdg. Erhitzen der Komponenten auf 140° in Benzol-Lösung unter Druck tritt quantitative Umsetzung ein, und es bildet sich Triphenylphos-

¹⁾ Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

²⁾ J. Meyer, Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich 1919; H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 639 [1919]; Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 73 [1920].

³⁾ Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich 1922.