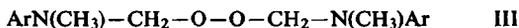


kalisches Reaktionsschema A über die Umsetzung von Aryldialkylaminen mit Diacylperoxyden durch eine polare Verzweigung B ergänzt. Den Reaktionsweg B leitet eine nucleophile Öffnung der Peroxydbrücke zu Acyloxy-dialkyl-anilinium-Salzen II ein. Diese Bereicherung unserer Kenntnis über die Umsetzung von Diacylperoxyden mit Aryldimethylaminen verdanken wir der Einbeziehung der Polonowski-Umlagerung in unsere Überlegungen³⁾ (Weg C).

Auf ähnlichen Vorstellungen aufbauend, gingen kürzlich aus dem Arbeitskreis von R. HUISGEN drei Arbeiten hervor, deren gemeinsames Kennzeichen ebenfalls der Vergleich des chemischen Verhaltens gleichwertiger Substanzpaare ist⁵⁾. Aus dem Vergleich der Art und Menge der Reaktionsprodukte wurden neue Zusammenhänge erschlossen, so z. B. die durch überschüssiges Amin zugunsten der basenkatalysierten Entalkylierung unterdrückte Phenolumlagerung der Zwischenprodukte II (Weg D). Ein Teil der von HUISGEN und Mitarbb.^{5c)} an unserer früheren Bearbeitung geübten Kritik kann jedoch als überholt gelten, nachdem wir schon vor Erscheinen dieser Arbeiten^{5a-c)}, auf eigenen Ergebnissen aufbauend, in der XVII. Mitteilung³⁾ von einer ausschließlich homolytischen Öffnung der Peroxydbrücke durch das tertiäre Amin im Sinne einer Redoxreaktion (Weg A) abgerückt sind.

Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, ist die Beteiligung der Reaktionswege A bzw. B von vielfältigen Faktoren abhängig. Es soll jedoch zuvor richtiggestellt werden^{5c)}, daß wir niemals an der Möglichkeit des radikalischen Verlaufs der Entmethylierung gezweifelt haben, sondern im Gegensatz zu früher *auch* die oxydative Entalkylierung via B in Betracht ziehen. Unter Radikalreaktionen (siehe Reaktionsschema) sollen verstanden werden: Auslösung der Polymerisation, Autoxydation sowie Kern- und Seitenkettensubstitution und damit auch die oxydative Entalkylierung. Als stärkster Beweis für den radikalischen Angriff in den Seitenketten (in α -Stellung zum tertiär gebundenen Stickstoff) kann wohl unser Befund gelten, daß in Gegenwart von radikalischen Initiatoren und Sauerstoff isolierbare Peroxyde der Struktur III gebildet werden⁶⁾.



In guter Übereinstimmung mit diesen Befunden steht auch die Beobachtung der Münchener Autoren, daß der Entmethylierungsanteil in Anwesenheit von Styrol bzw. Cumol — also von Radikalfängern — stark verringert wird. In welchem Umfang jedoch der Redoxvorgang A und die nucleophile Reaktion B am Gesamtgeschehen beteiligt sind, haben wir bisher nicht entscheiden können. Die Klärung dieser Frage ist der Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung.

Schon beim Studium der Umsetzung von tertiären Arylaminen mit Diacetylperoxyd haben wir angenommen, daß die Menge an freien Acetoxylradikalen am Umfang des gebildeten Kohlendioxyds erkennbar sei³⁾. Insbesondere die Versuche von M. SZWARC und Mitarbb. haben gelehrt, daß freie Acetoxylradikale zu einem raschen Zerfall in

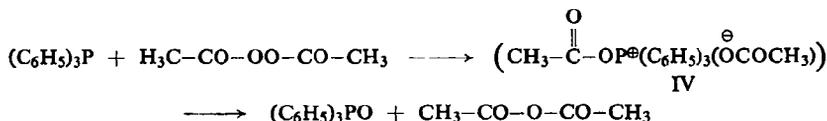
⁵⁾ a) R. HUISGEN, F. BAYERLEIN und W. HEYDKAMP, Chem. Ber. **92**, 3223 [1959]; b) R. HUISGEN und F. BAYERLEIN, Liebigs Ann. Chem. **630**, 138 [1959]; c) R. HUISGEN, W. HEYDKAMP und F. BAYERLEIN, Chem. Ber. **93**, 363 [1960].

⁶⁾ L. HORNER und K. H. KNAPP, Liebigs Ann. Chem. **622**, 79 [1959].

CO₂ und Methylradikale neigen⁷⁾. Dies soll jedoch keineswegs bedeuten, daß die Acetoxylradikale vollständig in diesem Sinne zerfallen. Ein sehr geringer Anteil kann, wie andere Autoren und wir gezeigt haben^{3,8)}, noch vor dem Zerfall den Start der Polymerisation von Monomeren auslösen und erscheint dann als Endgruppe im Polymeren. Dies bedeutet, daß die entbundene Menge an CO₂ unteren Grenzwerten entspricht, und daß die Beteiligung freier Acetoxylradikale etwas höher anzusetzen ist. Bei einer heterolytischen Aufspaltung der O—O-Brücke des Diacetylperoxyds wird kein CO₂ entbunden. Dieses Kriterium bezeichnen wir als „Diacetylperoxyd-CO₂-Methode“.

UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN, TRIPHENYLARSIN UND DIBENZYLSULFID
MIT DIACETYLPEROXYD

Triphenylphosphin als Prototyp der tertiären Phosphine reagiert mit Diacetylperoxyden praktisch quantitativ zu Phosphinoxyd und Säureanhydriden⁹⁾. Hierbei wurden weder Polymerisationsauslösung noch Autoxydation beobachtet. Die Umsetzung verläuft demnach nicht über Radikale, sondern über ein nicht faßbares Quasi-Phosphoniumsalz IV⁹⁾, dessen Bildung und Zersetzung von D. B. DENNEY und Mitarbb.¹⁰⁾ durch ¹⁸O-Markierung gesichert wurde. In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen entwickelt Triphenylphosphin mit Diacetylperoxyd kein CO₂. Das gleiche gilt auch für Triphenylarsin (vgl. Tab. 1).



Tab. 1. Umsetzung von 20 mMol Diacetylperoxyd mit 60 mMol Substrat in 50 ccm Benzol unter Stickstoff bei 20°. Reaktionsdauer ca. 15 Stdn.

Substrat	CO ₂ (% DAP*)
Triphenylphosphin	0.7
Triphenylarsin	—
Dibenzylsulfid	0.7

* Diacetylperoxyd → 2 CO₂ = 100%

Bei der Umsetzung von *Thioäthern* mit Diacetylperoxyden laufen zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander ab¹¹⁾. Es entstehen in jeweils äquivalenten Mengen: 1. Sulfoxyd und Säureanhydrid (Reaktionswege B und E im Reaktionsschema S. 2470)

⁷⁾ Vgl. hierzu den jüngsten zusammenfassenden Beitrag von M. SZWARC über „Studies of Cage Reactions“ in „Reprint of papers read at The Fifth International Symposium on Free Radicals“, July 6–7 [1961], Institute of Physical Chemistry, University of Uppsala, Sweden, Almquist und Wiksell, International Booksellers, Printers and Pub., Stockholm, Sweden.

⁸⁾ H. J. SHINE und J. R. SLAGLE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6309 [1959].

⁹⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 [1955].

¹⁰⁾ M. A. GREENBAUM, D. B. DENNEY und A. K. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2563 [1956].

¹¹⁾ L. HORNER und E. JÜRGENS, Liebigs Ann. Chem. **602**, 135 [1957].

Anilin, *p*-Toluidin und *p*-Chlor-anilin setzen unter den angegebenen Bedingungen so gut wie kein CO₂ frei. Am Beispiel des *p*-Chlor-anilins wird gezeigt, daß mit Diacetylperoxyd die gleichen Reaktionsprodukte entstehen wie mit Dibenzoylperoxyd¹⁴⁾

Tab. 3. Umsetzung von 20.3 mMol Diacetylperoxyd mit 70.5 mMol *p*-Chlor-anilin in 50 ccm Benzol unter Stickstoff bei 20°

	Essigsäure	18.3 mMol
	CO ₂	0.4 mMol
	<i>p</i> -Chlor-anilin	32.6 mMol
	<i>p</i> -Chlor-acetanilid	16.8 mMol
	4.4'-Dichlor-azobenzol	7.8 mMol
Bilanz	Essigsäure	35.5 mMol = 87.5%
	Amin	65.0 mMol = 92.2%

(Tab. 3). An die bevorzugt ablaufende Aminolyse des Diacetylperoxyds schließen Folgereaktionen an, die auf die intermediär gebildete Persäure zurückgeführt werden können.

Inwieweit die Bildung des aus *Mesidin* und Dibenzoylperoxyd in Substanz isolierten Chinolbenzoates und Ammoniaks auf radikalischem Wege oder durch nucleophile Öffnung der O—O-Brücke und anschließende *para*-Umlagerung entstanden ist, bedarf noch der Klärung, dies umso mehr, als *Mesidin* selbst mit Diacetylperoxyd unter Entbindung von CO₂ reagiert. Diese Sonderstellung des *Mesidins* zeigt, daß sterische Faktoren auf den Reaktionscharakter einen entscheidenden Einfluß ausüben.

Ob und inwieweit Folgereaktionen eines nicht faßbaren Intermediärproduktes vom Typ II durch NO in der Richtung und Geschwindigkeit beeinflußt werden, ist noch unbekannt und bedarf noch der sorgfältigen experimentellen Überprüfung. Welche Vorsicht bei der Deutung von Reaktionsabläufen zwischen Diacetylperoxyden und Aminen zu beachten ist, zeigt das Beispiel der Umsetzung von *Monomethylanilin* mit Dibenzoyl- bzw. Diacetylperoxyd. Unter dem Eindruck unserer Abfangversuche mit NO haben wir seinerzeit¹⁴⁾ dem radikalischen Primäraddukt im Sinne des Reaktionsweges A den Vorzug gegeben. R. HUISGEN und Mitarbb.^{5b)} haben Gründe für die Annahme eines nicht radikalischen Reaktionsverlaufes gefunden. Die „Diacetylperoxyd-CO₂-Methode“ zeigt aber unwiderlegbar, daß die Reaktionswege A und B gleichzeitig beschrritten werden, wenn auch der polare Weg in den bisher untersuchten Beispielen um den Faktor 10 bevorzugt erscheint.

Die üblichen, auch von R. HUISGEN und Mitarbb. herangezogenen „Indizienbeweise“ für den Ausschluß einer an der Umsetzung beteiligten radikalischen Teilreaktion müssen aber gerade beim Monomethylanilin wegen seiner extremen Inhibitorwirkung für Polymerisation und Autoxydation versagen. Auch die Untersuchungen von B. DENNEY und Z. DENNEY¹⁵⁾, die Dibenzylamin mit Dibenzoylperoxyd (¹⁸O in den Carbonylgruppen) umgesetzt haben, sind zur Auffindung einer radikalischen Teilreaktion im Umfang von 10% ungeeignet. Es ist ferner damit zu rechnen, daß das radikalische NO den Gesamtreaktionsverlauf zugunsten der Teilreaktion A verschiebt.

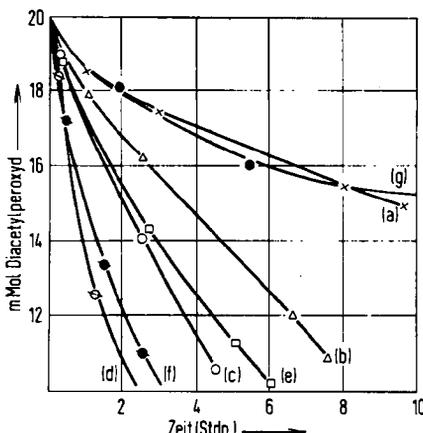
Unter Berücksichtigung der früher³⁾ vorgenommenen Einschränkung befinden sich die Aussagen der „Diacetylperoxyd-CO₂-Methode“ bei den *Dialkylarylaminen* auch

¹⁴⁾ L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 66 [1955].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 1389 [1960].

mit den Befunden von R. HUISGEN und Mitarbb.^{5c)} in Übereinstimmung. Bis zu $\frac{1}{6}$ des verwendeten Diacetylperoxyds reagiert im Sinne der Teilreaktion A, der Rest nach B ab.

CH. WALLING und N. INDICTOR⁴⁾ finden für Dibenzoylperoxyd/Dimethylanilin je nach den angewandten Bedingungen Radikalwirksamkeiten zwischen 5 und 22%, M. IMOTO, T. OTON und T. OTA¹⁶⁾ 25%. Die Reaktionsgeschwindigkeit für das genannte System sinkt in der Reihenfolge Pyridin, Chloroform, Benzol, Äthanol, Äthylacetat, Styrol, Aceton um den Faktor 60 ab. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstanten konnte nicht erkannt werden. Wieder eine andere Lösungsmittelabhängigkeit erhält man, wenn man Diacetylperoxyd mit Dimethylanilin im Verhältnis 1:1 umsetzt (Abbild. 2). Vielleicht spielen Solvatationseffekte der Reaktionspartner eine maßgebliche Rolle. Der beschleunigende Einfluß von Phenol und die unerwartet geringe Wirkung des Pyridins sind auf Grund des jetzt vorliegenden Materials unverständlich und bedürfen der weiteren Untersuchung.



Abbild. 2. Umsetzung von 20 mMol Diacetylperoxyd mit 20 mMol Dimethylanilin in 100 ccm Lösungsmittel bei 20° unter Stickstoff. (a) Benzol, (b) Acetonitril, (c) Äthanol, (d) Methanol, (e) Benzol + 20 mMol Phenol, (f) Methanol + 20 mMol Pyridin, (g) Benzol + 40 mMol Pyridin

Aus der Abhängigkeit der entbundenen Menge an CO₂ von der Temperatur erkennt man, daß die Reaktion A mit steigender Temperatur zunehmend an Bedeutung gewinnt, so daß beim *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin schließlich $\frac{1}{3}$ des gesamten Peroxyds radikalisch abreagiert (Tab. 4).

Der von R. HUISGEN und Mitarbb.^{5c)} beobachtete Rückgang an Entalkylierungsprodukt in Styrol bzw. Cumol hat die gleiche Ursache wie die Verminderung der CO₂-Entbindung in Cyclohexen bzw. Styrol, die aus Tab. 5 zu entnehmen ist. Die unterschiedlichen CO₂-Werte zeigen, daß das Reaktionsmedium über Solvatationswechselwirkungen und als Radikalfänger einen maßgeblichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt. Beim Styrol werden ca. 18% des Peroxydes nach A für die Polymerisationszündung verbraucht.

¹⁶⁾ Makromolekulare Chem. 16, 10 [1955].

Tab. 4. Umsetzung von 60 mMol tertiärem Amin mit ca. 20 mMol Diacetylperoxyd in 50 ccm Benzol bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff.

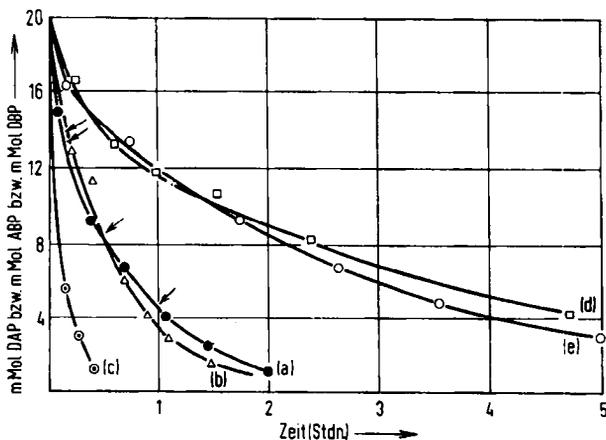
Amin	Temp. °C	DAP (mMol)	CO ₂ (mMol)	CO ₂ (% DAP*)	Freie Essigsäure (mMol)
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	20	20.7	4.15	10.0	—
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	40	19.9	5.68	14.3	31.3
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	60	20.4	6.50	15.9	31.0
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	80	20.1	6.80	16.9	32.0
<i>p</i> -Chlor- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin	20	20.0	3.80	9.5	—
<i>p</i> -Chlor- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin	40	20.0	4.50	11.3	34.0
<i>p</i> -Chlor- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin	60	20.7	5.10	12.3	32.8
Dimethylanilin	40	20.1	6.72	16.7	30.3
Triäthylamin	40	20.3	4.43	10.9	30.2

*) 1 DAP → 2 CO₂ = 100%Tab. 5. Umsetzung von 60 mMol *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin mit ca. 20 mMol Diacetylperoxyd in 50 ccm Lösungsmittel bei 40° unter Stickstoff

Lösungsmittel	DAP (mMol)	(mMol)	CO ₂ (%DAP)	Freie Essigsäure (mMol)
Benzol	19.8	5.68	14.30	31.3
Cyclohexen	20.0	2.68	6.70	33.4
Styrol	20.0	2.10	5.25	32.8

UMSETZUNG VON TRIBENZYLAMIN MIT DIACYLPEROXYDEN

Wie Abbild. 3 zeigt, beschleunigt Tribenzylamin, wenn auch schwächer als Dimethylanilin, gleichfalls den Zerfall von Diacetylperoxyd (Kurven a und d der Abbild. 3), Acetyl-benzoyl-peroxyd (b und e der Abbild. 3) und Dibenzoylperoxyd (c der Abbild. 3).



Abbild. 3. Umsetzung von je 20 mMol Diacetylperoxyd mit je 60 mMol Tribenzylamin in 100 ccm Benzol unter Stickstoff bei 80°, (a) Diacetylperoxyd (DAP), (b) Acetyl-benzoyl-peroxyd (ABP), (c) Dibenzoylperoxyd (DBP), (d) Diacetylperoxyd allein, (e) Acetyl-benzoyl-peroxyd allein. Die Umsetzung von 20 mMol Dibenzoylperoxyd mit 20 mMol Tribenzylamin fällt mit Kurve (a) zusammen (Meßpunkte mit →)

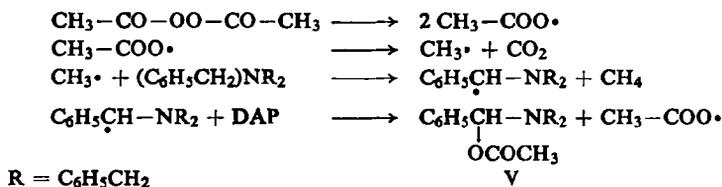
Gegenüber den anderen untersuchten tertiären Aminen fallen die hohen CO_2 -Werte auf, die für einen rein radikalischen Verlauf der Umsetzung sprechen (Tab. 6). Mit zunehmender Aminkonzentration sinkt der CO_2 -Wert ab, und die Werte für die freie Essigsäure und Benzaldehyd steigen an. Dies bedeutet, daß die Acetoxyradikale vor dem Zerfall in CO_2 und Methylradikale in zunehmendem Maße mit Tribenzylamin abreagieren.

Tab. 6. Umsetzung von ca. 20 mMol Diacetylperoxyd mit verschiedenen Mengen an Tribenzylamin bei 80° in 50 ccm Benzol unter Stickstoff

DAP : Amin (mMol) (mMol)	CO_2 (mMol)	CO_2 (% DAP)	Freie Essigsäure (mMol)	Benzaldehyd (mMol)
20 : 20	22.5	56.0	14.0	9.8
21.3 : 60	19.0	45.0	21.0	16.4
20 : 120	16.0	40.0	20.8	15.0
20 : 0	31.3	62.6	5.3	—

Der Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von Diacetylperoxyd und Acetylbenzoyl-peroxyd in An- und Abwesenheit von tertiären Aminen zeigt, daß die genannten Peroxyde bei 80° zwar einen relativ hohen Eigenzerfall haben, Tribenzylamin aber doch noch zusätzlich den Zerfall beschleunigt.

Es werden demnach Acetoxyradikale nicht nur auf dem Reaktionswege A entstehen, sondern auch unmittelbar aus der Thermolyse der beiden Peroxyde hervorgehen. Als weiterer Unterschied zur Reaktionsweise des Dimethylanilins mit Diacetylperoxyden (2. Reaktionsordnung) muß man beim Tribenzylamin ähnlich wie bei den Äthern¹⁷⁾ mit folgender Kettenreaktion rechnen:



Das in α -Stellung acetoxylierte Tribenzylamin zerfällt bei der Aufarbeitung in Benzaldehyd, Dibenzylamin und Essigsäure. Die Äquivalenz zwischen CO_2 , Benzaldehyd und Essigsäure ist, wie Tab. 6 zeigt, bei höheren Aminkonzentrationen einigermaßen erfüllt.

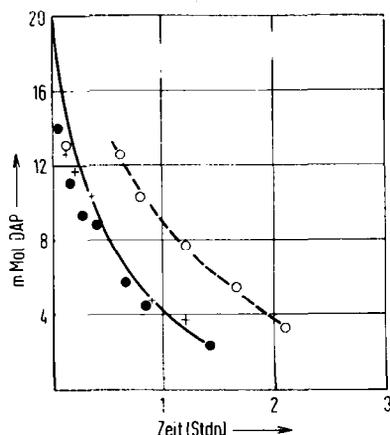
Radikalfänger, wie *m*-Dinitrobenzol, Dibiphenylenäthylen¹⁸⁾, haben keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diphenylpikrylhydrazyl setzt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit herab (Abbild. 4).

Die Erkenntnis, daß Tribenzylamin mit Diacetylperoxyd vornehmlich im Sinne einer Radikalkettenreaktion abreagiert, könnte die Vermutung nähren, daß die Redoxreaktion des Übersichtsschemas durch einen geringfügigen homolytischen Zerfall des Peroxyds in Acylradikale mit anschließender Kettenübertragung vorgetäuscht sei.

¹⁷⁾ W. E. Cass, J. Amer. chem. Soc. 69, 500 [1947].

¹⁸⁾ G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. 529, 142 [1937]; 546, 142 [1941].

Aus Diacetylperoxyd könnten dann auch bei geringem Zerfall in Acetoxylradikale bei hoher Kettenübertragungskonstante endliche Mengen an CO_2 gebildet werden. Mit dieser Auffassung stehen folgende Befunde im Widerspruch:



Abbild. 4. Umsetzung von 20 mMol Diacetylperoxyd mit 60 mMol Tribenzylamin in 100 cm Benzol bei 80° unter Stickstoff und Zusatz von Radikalfängern. — Kurvenverlauf ohne Zusatz; ○ — — — ○ mit Diphenylpicrylhydrazyl (1–2 mMol); + mit Dibiphenyläthylen (1 mMol); ● mit *m*-Dinitrobenzol (5 mMol)

1. Dibenzoylperoxyd reagiert schon mit tertiären Aminen vom Typ des Dimethylanilins bei Temperaturen, bei welchen ein homolytischer Zerfall als ausgeschlossen gelten kann.

2. Bei vorausgehender Homolyse des Diacetylperoxyds in Gegenwart von Dimethyl-*p*-toluidin bzw. *p*-Chlor-dimethylanilin sollte bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 60° der CO_2 -Wert kräftig ansteigen. Er steigt aber nur um ca. 5 bzw. 3% an (vgl. Tab. 4).

3. In Gegenwart von Phosphinen, Thioäthern und primären Aminen entsteht unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen so gut wie kein CO_2 .

4. Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd spaltet überraschenderweise in Anwesenheit von *N,N'*-Dimethyl-benzylamin und Tribenzylamin ca. 50 bzw. 70% CO_2 ab. Versuche zur Klärung dieses Sachverhalts sind z. Zt. im Gange.

Einen recht deutlichen Einfluß üben die an den Stickstoff gebundenen Liganden auf den CO_2 -Wert und die Reaktionsgeschwindigkeit aus, wie Tab. 7 zeigt. Während bei Tribenzylamin im Durchschnitt jede Diacetylperoxyd-Molekel CO_2 abspaltet, tut dies in Gegenwart von Diphenylbenzylamin im Durchschnitt jede 2. und beim Dimethylbenzylamin nur jede 5. Peroxydmolekel.

Man erkennt erneut, daß die Konstitution des tertiären Amins einen überraschend großen Einfluß auf Mechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Beim Übergang vom Tribenzylamin zum Dimethylbenzylamin (kleinerer sterischer Faktor) gewinnt die Umsetzung im Sinne von B an Bedeutung. Dies ist leicht an den halben Umsatzzeiten (in Klammern) zu erkennen, wenn man jeweils 60 mMol Tribenzylamin

(22 Min.), Diphenylbenzylamin (9.5 Min.) und Dimethylbenzylamin (4.5 Min.) in 100 ccm Benzol bei 80° und unter Stickstoff mit jeweils 20 mMol Diacetylperoxyd umgesetzt.

Tab. 7. Umsetzung von ca. 20 mMol Diacetylperoxyd mit 60 mMol Amin in 50 ccm Benzol bei 80° unter Stickstoff

Amin	DAP (mMol)	(mMol)	CO ₂ (% DAP*)	Freie Essigsäure (mMol)	Aldehyd (mMol)
Diphenylbenzylamin	19.6	9.8	25	26.7	—
Dimethylbenzylamin	20.0	3.2	8	34.5	Formaldehyd 7.6 Benzaldehyd 7.7

* 1 DAP → 2 CO₂ = 100%

Auch die Struktur des Diacetylperoxyds hat erwartungsgemäß einen Einfluß auf die Umsetzung mit tertiären Aminen. Beim Acetyl-benzoyl-peroxyd tritt das stabilere Benzoxylradikal mit dem labilen Acetoxylradikal in Konkurrenz. Bei 80° und in Gegenwart von Tribenzylamin zerfallen letztere zu 69% in CO₂ und Methylradikal; das Benzoxylradikal decarboxyliert unter diesen Bedingungen nicht, wie der hohe Wert für Benzoesäure (vgl. Tab. 8) zeigt. Es substituiert vielmehr ein Wasserstoffatom der Methylengruppe, wie aus dem hohen Wert an Benzaldehyd hervorgeht.

Auch hier ist der Austausch von Tribenzylamin gegen Dimethylbenzylamin von einem beachtlichen Abfall des CO₂-Wertes begleitet. Dieser Unterschied tritt bei der Umsetzung mit dem von R. GRAF¹⁹⁾ erstmalig dargestellten Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd nicht in Erscheinung. Trotz starker Polarisierung der O—O-Brücke überwiegt auch beim *N,N*-Dimethyl-benzylamin der Redox-Vorgang (Weg A). Dieses Beispiel zeigt erneut, welch hohes Maß an Zurückhaltung bei der Aufstellung allgemein verbindlicher Aussagen gerade bei diesen Umsetzungen geboten ist.

Tab. 8. Umsetzung von Acetyl-benzoyl-peroxyd (ABP) bzw. Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd (CAP) mit 60 mMol Amin in 50 ccm Benzol bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff

Peroxyd (mMol)	Amin	Temp.	CO ₂ (mMol)	Essigsäure (mMol)	Säure (mMol)	Aldehyd (mMol)
17.8 ABP	Tribenzylamin	80°	12.2	5.7	17.65 *)	14.4
20.0 ABP	Tribenzylamin	40°	8.0	5.8	13.60 *)	—
20.0 ABP	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin	40°	0.4	18.5	19.00 *)	—
20.0 CAP	Tribenzylamin	20°	14.6	2.2	18.9 **)	8.4
20.0 CAP	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin	20°	10.2	7.0	16.3 **)	—

*) Benzoesäure; **) Cyclohexansulfonsäure.

UMSETZUNG VON ÄTHERN MIT DIACETYLPEROXYD

W. E. CASS¹⁷⁾ fand bei der Umsetzung von Dibenzoylperoxyd mit Äthern in guter Ausbeute α -acyloxylierte Äther (Acylale) und als Ergebnis der Decarboxylierung des Benzoxylradikals

¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 578, 50 [1950].

ca. 10% CO₂. Kinetische Studien besonders von C. WALLING²⁰⁾, J. B. DENNEY²¹⁾ sowie K. NOZAKI und P. D. BARTLETT²²⁾ zeigen, daß ein induzierter Kettenzerfall vorliegt. C. WALLING schätzt die Kettenlänge auf ca. 50. Am Anfang steht der thermische Zerfall von Dibenzoylperoxyd in zwei Benzoylradikale. Diese entnehmen zum Sauerstoff α -ständigen Wasserstoff, wobei sich Benzoesäure bildet und das 1-Äthoxy-äthyl-Radikal entsteht, das intaktes Peroxyd angreift. Hierbei entstehen [1-Äthoxy-äthyl]-benzoat und ein neues Benzoylradikal, welches die Kette fortsetzt.

Bei der Zersetzung von Diacetylperoxyd in Äthern treten Abweichungen auf, die mit den besonderen Eigenschaften des Acetoxylradikals zusammenhängen. Es entstehen 50–60% CO₂ (Tab. 9), dagegen nur sehr wenig freie Essigsäure neben α -acetoxylierten Äthern, die sauer in Aldehyd, Essigsäure und Alkohol aufgespalten werden.

Tab. 9. Umsetzung von 60 mMol Äther mit ca. 20 mMol Diacetylperoxyd in 50 ccm Benzol unter Stickstoff

Temp.	DAP (mMol)	Äther	CO ₂ (mMol)	frei	Essigsäure gesamt (mMol)	Aldehyd
80°	20.7	Dibenzyläther	23.5	2.0	17.0	16.9
80°	20.0	Di-n-butyläther	23.9	3.7	10.9	11.2
60°	19.6	Methyl-n-butyläther	21.2	—	12.9	—
80°	20.0	ohne	31.3	5.3	—	—

Die Angaben der Tab. 9 stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer unveröffentlichten Arbeit von M. S. KHARASCH²³⁾, der bei der Zersetzung von Diacetylperoxyd in Dialkyl- bzw. Diisopropyläther 1 Mol CO₂ pro Mol Peroxyd findet. Für den Reaktionsverlauf gilt das für die Umsetzung von Tribenzylamin und Diacetylperoxyd gegebene Reaktionsschema mit dem Unterschied, daß bei den Äthern die Acylale (analog V) beständig sind und isoliert werden können.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT, Frankfurt a. M., danken wir für die Bereitstellung von Mitteln. B. Anders dankt dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diacetylperoxyd wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von S. GAMBARIAN²⁴⁾ dargestellt; auch J. R. SLAGLE und H. J. SHINE haben die Ausbeuten verbessern können²⁵⁾.

*Acetyl-benzoyl-peroxyd*²⁶⁾ läßt sich in verbesserter Ausbeute gewinnen, wenn man an Stelle des Kieses Papierschnitzel als Trägermaterial für Benzaldehyd und Acetanhydrid bei

²⁰⁾ Free Radicals in Solution, S. 590, J. Wiley and Sons, New York 1957.

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 5322 [1959].

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 1686 [1946].

²³⁾ In W. A. WATERS, Vistas in Free-Radical Chemistry, S. 92, Pergamon Press, London—New York—Paris—Los Angeles 1959.

²⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4003 [1909].

²⁵⁾ J. org. Chemistry **24**, 107 [1959].

²⁶⁾ J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **298**, 294 [1897].

der Autoxydation verwendet. Aus 16 g (151 mMol) *Benzaldehyd* und 32 g (302 mMol) *Acetanhydrid* konnten 15 g (53% Ausb., Schmp. 39–40°, Reinheitsgrad besser als 99%) *Acetyl-benzoyl-peroxyd* isoliert werden.

Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd wurde nach R. GRAF¹⁹⁾ dargestellt.

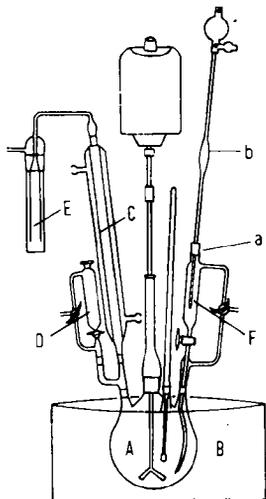
Die CO₂-Bestimmung

Die früher³⁾ beschriebene Apparatur wurde im Prinzip beibehalten. An Stelle der drei mit eingestellter Barytlauge gefüllten Gaswaschflaschen wurde ein U-Rohr mit Natronasbest ($\frac{2}{3}$) und Magnesiumperchlorat ($\frac{1}{3}$) verwendet, dem je ein Rohr mit Calciumchlorid und Magnesiumperchlorat vorgeschaltet waren. Das U-Rohr war durch eine Gaswaschflasche mit konz. Schwefelsäure nach außen abgeschirmt.

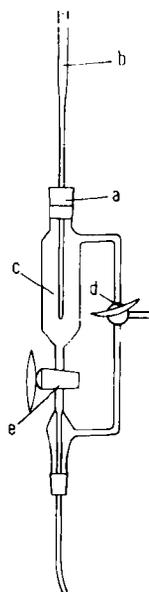
Zur Aufarbeitung und Bestimmung der Reaktionsprodukte siehe XVII. Mitteilung³⁾.

Apparatur zur Bestimmung der Peroxydzersetzung (Abbild. 5)

Als Reaktionsgefäß dient ein 250-ccm-Vierhalskolben (A) mit einem KPG-Rührer in einem Thermostaten (B). Auf dem linken Tubus sitzt ein Y-Stück mit Schlangenkühler (C) und Tropftrichter (D) mit Druckausgleich. Nach außen ist das System durch eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche (E) mit weitem Einleitungsrohr abgeschlossen. Der vordere Hals des Kolbens trägt ein Thermometer. Zur Probeentnahme unter Stickstoff wurde der Aufsatz (F) angefertigt, dessen Wirkungsweise aus der Abbild. 6 hervorgeht.



Abbild. 5. Apparatur zur Bestimmung der Peroxydzersetzung



Abbild. 6. Aufsatz F zur Probeentnahme unter Stickstoff

Der Hartgummistopfen (a) ist so auf das Gerät gesetzt, daß er zwar gasdicht abschließt, sich aber auch leicht entfernen läßt. Er ist in der Mitte durchbohrt, so daß man eine 5-ccm-Pipette (b) leicht einführen und ohne großen Widerstand darin verschieben kann. Der Vorratsraum (c) des Probennehmers faßt etwa 8–10 ccm.

In die mit Stickstoff vorgespülte Apparatur gab man die Lösung des mit Peroxyd umzusetzenden Substrates (80 ccm). Die Lösung (20 ccm) des Peroxyds wurde in den Tropftrichter (D) übergeführt.

Nachdem aus der Apparatur und dem Probennehmer (F) die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, verschloß man die Pipette oben durch einen Peleus-Ball und unterbrach die Stickstoffzufuhr. Bei der gewünschten Temperatur wurde die Peroxydlösung unter gutem Rühren in den Reaktionskolben gelassen.

Zur Probeentnahme zog man die Pipette zunächst so weit aus dem Stopfen heraus, daß ihre Spitze gerade noch im Vorratsgefäß (c) zu sehen war. Mit dem Dreiweghahn wurden Druckausgleich und Stickstoffzufuhr geschlossen, während man gleichzeitig den Hahn (e) öffnete. Durch Saugen mit dem Peleus-Ball ließ sich das Vorratsgefäß (c) mit Reaktionslösung füllen, der Hahn (e) wurde wieder geschlossen. Dann gab man den Druckausgleich frei, senkte die Pipette bis auf den Boden des Vorratsgefäßes und füllte sie durch Saugen mit dem Peleus-Ball mit Reaktionslösung. Die überschüss. Lösung wurde aus dem Vorratsgefäß über den Hahn (e) in den Reaktionskolben abgelassen. Danach sperrte man den Druckausgleich mit dem Dreiweghahn wieder, öffnete die Stickstoffzufuhr in den Reaktionskolben und nahm die Pipette zusammen mit dem Gummistopfen zum Entleeren ab. Vor der nächsten Probeentnahme mußte der Aufsatz (F) wieder mit Stickstoff gespült werden.

Thermischer Zerfall von Diacetylperoxyd bei 40 bzw. 80°

Eine Lösung von 5.9 g (50 mMol) Diacetylperoxyd in 80 ccm Chloroform wurde in der CO₂-Bestimmungsapparatur 5 Stdn. bei 40° gehalten und die entbundene CO₂-Menge gemessen. Es wurden 24 mg = 0.54 mMol CO₂ gefunden, entsprechend einem 0.6-proz. Zerfall der Acetoxyradikale.

Eine Lösung von 2.36 g (20 mMol) Diacetylperoxyd in 50 ccm Benzol wurde in der CO₂-Bestimmungsapparatur 16 Stdn. bei 80° gehalten. Nach dieser Zeit war das Peroxyd völlig zersetzt. Es wurden 31.3 mMol CO₂ und 5.3 mMol Essigsäure gefunden.

Die Zeit-Umsatzwerte der Kurven in Abbild. 1—4 können der Dissertat. B. ANDERS¹⁾ entnommen werden.

Umsetzung von Aminen mit Diacetylperoxyden

Als Beispiel der Reaktion eines primären Arylamins mit Diacetylperoxyd sei die Umsetzung mit *p*-Chlor-anilin bei 20° angegeben.

Es wurden 2.40 g (20.3 mMol) *Diacetylperoxyd* mit 8.88 g (70.5 mMol) *p*-Chlor-anilin in 50 ccm Benzol in der CO₂-Bestimmungsapparatur umgesetzt. Nach 30 Stdn. hatten sich aus der benzol. Lösung 3.58 g eines Gemisches von 4.4'-Dichlor-azobenzol und *p*-Chlor-acetanilid abgeschieden. Methanol, in dem die Azoverbindung schwer löslich ist, erlaubt eine Trennung dieser beiden Verbindungen. Man erhielt 0.798 g (3.2 mMol) 4.4'-Dichlor-azobenzol (Schmp. 183.5°) und 2.740 g (16.2 mMol) *p*-Chlor-acetanilid (Schmp. 173—174°). An CO₂ wurden 8 mg (0.18 mMol) = 0.4%, an Essigsäure 18.3 mMol gefunden.

Mit 2*n* HCl ließen sich aus dem Ansatz 4.152 g (32.6 mMol) *p*-Chlor-anilin zurückgewinnen. Die Neutralfraktion enthielt noch 1.151 g (4.6 mMol) 4.4'-Dichlor-azobenzol und 0.105 g (0.62 mMol) *p*-Chlor-acetanilid.

Die Bilanz ist in Tab. 3 zusammengefaßt.

*Umsetzung von Acetyl-benzoyl-peroxyd mit Dimethyl-*p*-toluidin bei 40° unter N₂*

3.6 g (20 mMol) Acetyl-benzoyl-peroxyd wurden mit 8.1 g (60 mMol) Dimethyl-*p*-toluidin in 50 ccm Benzol in der CO₂-Bestimmungsapparatur umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde aufge-

arbeitet. 243 mg CO_2 (5.5 mMol) entsprechen 27.5% an Acetoxyradikalen. Nach bekannten Verfahren wurden Essigsäure und Benzoesäure nebeneinander bestimmt (vgl. S. 2484).

Die Amine ließen sich aus einem aliquoten Teil des Ansatzes mit 2 n HCl ausschütteln, aus der sauren Lösung mit Alkali abscheiden und in Äther aufnehmen.

Nach Abdampfen des Äthers wurde aus dem Amingemisch (7.7 g) das *Monomethyl-p-toluidin* als *N*-Methyl-acetat-*p*-toluidid abgetrennt (2.04 g) (12.5 mMol) und durch Mischprobe identifiziert.

Das verbleibende tertiäre Amin gab bei Vakuumdestillation *Dimethyl-p-toluidin* (4.28 g) (31.6 mMol) und eine geringe Menge (600 mg) eines bei 151° schmelzendenamins.

Es wurden gefunden: 18.2 mMol *Benzoesäure*, 14.1 mMol *Essigsäure*, 5.5 mMol CO_2 , 12.5 mMol *Monomethyl-p-toluidin*, 31.6 mMol *Dimethyl-p-toluidin* und 2.2 mMol Amin²⁷⁾, Schmp. 151°. Die Ausbeuten betragen: 91% *Benzoesäure*, 98% *Essigsäure* und 81% Amin.

Umsetzung von Tribenzylamin mit Diacylperoxyden

Die Zeit-Umsatzwerte wurden in der Apparatur nach Abbild. 5 bestimmt.

Die jodometrische Titration des Peroxyds bei Gegenwart von Tribenzylamin wird dadurch erschwert, daß ein Niederschlag ausfällt, der Jod einschließt. Es handelt sich dabei offenbar um das in Eisessig bzw. Wasser unlösliche Jodid des Tribenzylamins, das in Eisessig bzw. Wasser unlöslich ist. Durch Zugabe von 5 bis 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 20 bis 30 ccm Eisessig vor der Titration mit Thiosulfat läßt sich diese Störung beseitigen. Gegen Ende der Titration muß man den Erlenmeyer-Kolben mit einem Stopfen verschließen und nochmals kräftig durchschütteln. Bei einiger Übung erhält man auf diese Weise reproduzierbare Ergebnisse.

Bestimmung des Benzaldehyds in Anwesenheit von Tribenzylamin

Zur Bestimmung des Benzaldehyds mußte das Tribenzylamin beseitigt werden. Dazu wurde ein aliquoter Teil der benzolischen Reaktionslösung mit 2 n HCl versetzt, wobei das unlösliche Tribenzylamin-hydrochlorid ausfällt und abfiltriert werden kann. Man wäscht den Niederschlag mit Äther aus und fällt im Filtrat Benzaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Umsetzung von Diacylperoxyden mit anderen Benzylaminen

Bei der Umsetzung von Dimethylbenzylamin mit Diacylperoxyden wird sowohl die Methyl- als auch die Benzylgruppe als Aldehyd abgespalten²⁸⁾.

Bei der Umsetzung von Diacetylperoxyd mit Dimethylbenzylamin (Tab. 7) wurden daher Benzaldehyd und Formaldehyd getrennt und bestimmt. Aus aliquoten Teilen der Reaktionslösung ließ sich Formaldehyd durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser ausziehen, Benzaldehyd dagegen bleibt im Benzol. Die Aldehyde wurden dann gravimetrisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazone bestimmt.

Wie aus Tab. 7 zu ersehen ist, werden die Benzyl- und die Methylgruppe im Dimethylbenzylamin bei der Umsetzung mit Diacetylperoxyd etwa im Verhältnis 1:1 abgespalten.

Umsetzung von Acetyl-benzoyl-peroxyd und Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd mit Benzylamin

Zur Aufstellung der Säurebilanzen mußten beide dem Peroxyd zugrundeliegenden Säuren quantitativ bestimmt werden. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tab. 8 aufgeführt.

²⁷⁾ Unter der analytisch begründeten Annahme, daß 2 Mol Formaldehyd mit 2 Mol *N*-Methyl-*p*-toluidin unter Austritt von 2 Mol Wasser reagiert haben.

²⁸⁾ L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 65 [1955].

Bestimmung von Essigsäure und Benzoesäure nebeneinander: Die beiden Säuren wurden mit $2n$ NaOH ausgeschüttelt; man destillierte die Auszüge in der Kjeldahl-Apparatur unter Zugabe von konz. Schwefelsäure so lange, bis das übergehende Destillat fast neutral reagierte. Im Destillat wurde mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein die Summe beider Säuren titriert und etwas Lauge im Überschuß zugegeben. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit wenig halbkonz. Salzsäure die Benzoesäure ausgefällt, abfiltriert, das Filtrat erneut alkalisch gemacht, eingedampft und nochmals mit wenig Salzsäure wurden die letzten Benzoesäurereste ausgefällt. Die Essigsäure wurde aus der Differenz von Gesamtsäure und Benzoesäure errechnet.

Bestimmung von Cyclohexansulfonsäure und Essigsäure nebeneinander: Die Cyclohexansulfonsäure ist in Gegenwart von verd. Schwefelsäure nicht flüchtig und kann daher von der Essigsäure abgetrennt werden. Zur Bestimmung der Summe von Cyclohexansulfonsäure und Essigsäure wurde ein aliquoter Teil der benzol. Lösung mit Wasser versetzt, geschüttelt und direkt mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

Die Cyclohexansulfonsäure läßt sich aus der Differenz von Gesamtsäure und Essigsäure berechnen. Bei der Umsetzung von Cyclohexylsulfonyl-acetyl-peroxyd mit Tribenzylamin schied sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag vom Schmp. 138° ab, der sich als cyclohexansulfonsaures Tribenzylamin erwies.
