

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 4

S. 1063—1388

Wilhelm P. Neumann, Klaus Rübsamen und Richard Sommer

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, II¹⁾

Der induzierte Zerfall von Diacylperoxiden in Gegenwart von Organozinnhydriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 7. Oktober 1966)

■
Diacyl-, Dilauroyl- und Dibenzoylperoxid zerfallen bereits bei 30–40° in verdünnter Lösung rasch, wenn ein Organozinnhydrid anwesend ist. Induzierendes Agens sind Stannylradikale. Intermediär treten freie Acyloxy-Radikale R—CO—O• auf, die vom Hydrid teilweise bzw. weitgehend abgefangen werden. Folgereaktionen werden aufgeklärt, die Produkte bestimmt. — Der Zerfall von Di-tert.-butyl- und tert.-Butyl-cumyl-peroxid wird durch Organozinnhydride selbst bei 130° nicht induziert, jedoch werden alle Alkoxy-Radikale als Carbinole abgefangen.

■
Der radikalische Zerfall von Diacylperoxiden wird durch verschiedene Stoffe stark beschleunigt²⁾. Ursachen und Vorgänge bei diesem „induzierten Zerfall“ wurden bisher wenig erörtert, über die jeweilige Art des am Peroxidmolekül angreifenden Teilchens ist nur selten Genaueres bekannt. Besonders erwähnt seien aber die Umsetzungen mit Hexaphenyläthan³⁾ und mit Äthern⁴⁾.

¹⁾ I. Mitteil.: *W. P. Neumann, R. Sommer und H. Lind*, Liebigs Ann. Chem. **688**, 14 (1965).

²⁾ Übersichten bei *W. A. Waters*, The Chemistry of Free Radicals, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1948; *C. Walling*, Free Radicals in Solution, John Wiley, New York 1957; *P. D. Bartlett* sowie *M. Szwarc* in Peroxide Reaction Mechanisms (Hrsg. *J. O. Edwards*), John Wiley, New York 1962.

³⁾ *H. Wieland, T. Ploetz und K. Indest*, Liebigs Ann. Chem. **532**, 179 (1937); *G. S. Hammond, J. T. Rudesill und F. J. Modic*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3929 (1951); *W. von E. Doering, K. Okamoto und H. Krauch*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3579 (1960).

⁴⁾ *D. B. Denney und G. Feig*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5322 (1959).

Bei Studien über radikalische Reaktionen⁵⁾ stießen wir auf einen unerwartet raschen Zerfall von Dibenzoyl- und Diacetylperoxid, wenn Organozinnhydride anwesend waren⁶⁾.

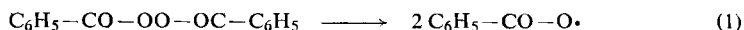
A. Dibenzoylperoxid

Gaben wir Lösungen von Dibenzoylperoxid und Trialkylzinnhydrid bei 40° unter Luftausschluß zusammen, so zerfiel das Peroxid mit der Zutropfgeschwindigkeit, also beliebig rasch. Die Mischung der Komponenten war jedoch selbst bei 60° noch beständig, wenn wir das Phenoxyl Galvinoxyl⁷⁾, einen vielfach erprobten Radikalfänger^{1,5)}, zusetzten. Der Zerfall des Peroxids ist also radikalisch und wird durch das Organozinnhydrid außerordentlich stark induziert. Er ließ sich in verdünnten Lösungen messen (die üblichen analytischen Methoden sind hier unbrauchbar, speziell entwickelte sind im Versuchsteil beschrieben); die ermittelte Halbwertszeit des Peroxids ist unter Standardbedingungen etwa 10²mal kürzer als selbst unter dem Einfluß von Dibutyläther, einer der stärksten unter den bisher bekannten induzierenden Verbindungen⁸⁾, siehe Tab. 1.

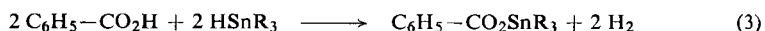
Tab. 1. Halbwertszeit von Dibenzoylperoxid, 0,2 m in Benzol

Induzierende Verbindung, 0,4 m	Temp.	Halbwertszeit (Min.)
ohne ⁹⁾	80°	240
C ₄ H ₉ -O-C ₄ H ₉	75°	345
C ₄ H ₉ -O-C ₄ H ₉	60°	~1800
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	60°	14
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	50°	53

Bevor Einzelvorgänge bei der Induzierung diskutiert werden können, war das Bruttogeschehen dieser überraschenden und sicherlich komplexen Umsetzung zu ermitteln. Würde dabei lediglich der bekannte Spontanzerfall des Peroxids (1) in zunächst unbekannter Weise katalysiert, so müßten pro Mol Peroxid zwei Moleküle Benzoesäure entstehen (2), denn beide Benzoyloxy-Radikale sollten durch Organozinnhydrid abgefangen werden. Dieses ist bekanntlich ein starker Fänger für verschiedenartige freie Radikale^{1,5)}.



Die entstehende Benzoesäure reagiert mit überschüssigem Hydrid zum Stannylester weiter (3); ihre Menge ist also leicht anhand des entwickelten H₂-Volumens zu ermitteln.



⁵⁾ Übersicht: *W. P. Neumann*, *Angew. Chem.* **76**, 849 (1964).

⁶⁾ *W. P. Neumann* (Vortr.), *R. Sommer* und *H. Lind*, Vortrag bei der Chemiedozenten-tagung Freiburg i. Br., 30. 4. 1964; Referat: *Angew. Chem.* **76**, 597 (1964).

⁷⁾ *P. D. Bartlett* und *T. Funahashi*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2596 (1962), dort weitere Literatur.

⁸⁾ *W. E. Cass*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 500 (1947).

⁹⁾ *P. D. Bartlett* und *K. Nozaki*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2299 (1947).

Jedoch erhalten wir selbst mit großem Hydrid-Überschuß nur knapp 50% der nach (1)–(3) zu erwartenden H₂-Menge.

Tatsächlich entsteht zwischendurch freie Benzoesäure, wie die Titration mit Alkali (siehe Versuchsteil) zeigt. Umsetzung (3) läuft bemerkenswert langsam, auch bei getrennter Ausführung. Eine 0.2*m* benzolische Benzoesäure reagiert bei 60° erst innerhalb 60 Minuten vollständig mit dem Hydrid (etwa vierfacher Überschuß); bei 40° sind etwa 300 Minuten nötig. Die schwächer acide Essigsäure reagiert schneller. Für das Geschehen ist also nicht nur die Acidität des Wasserstoffs verantwortlich. Sehr glatt und schnell reagiert Dichloressigsäure mit dem Hydrid analog zu (3), was uns eine *rasche und genaue Hydridbestimmung* anhand der entwickelten H₂-Menge erlaubte (Näheres hierüber im Versuchsteil). Die Methode war wesentlich zur Ermittlung der Halbwertszeiten in Tab. 1, ist aber allgemeiner anwendbar.

Ferner war der Verbleib der Stannylnradikale aus (2) zu klären. Eine Kombination (4) ist wegen der Unwahrscheinlichkeit eines Treffens mit dem kurzlebigen Oxylnradikal vor dessen Decarboxylierung kaum möglich und völlig auszuschließen, da der starke Radikalfänger R₃SnH stets in erheblichem Überschuß vorliegt, also (2) stets vor (4) sehr begünstigt wäre. Den relativ beständigen¹⁰⁾ und deshalb wohl auch längerlebigen Stannylnradikalen bliebe nur die Dimerisierung zum Distannan (siehe hierzu



unter D.). Dieses ist aber im Reaktionsgemisch nicht vorhanden. Tatsächlich isolieren wir etwa 90% aller theoretisch möglichen Benzoyloxy-Radikale als Stannylester. Nur $\leq 50\%$ können, wie aus der entwickelten H₂-Menge folgt, aus der Abfangreaktion (2) stammen. Die übrigen 40% entstehen auf einem anderen Wege. Wir finden nur *eine* Erklärung, die allen Befunden gerecht wird: Die aus (2) stammenden Stannylnradikale greifen unzerfallene Dibenzoylperoxid-Moleküle an; sie sind demnach das so stark induzierende Agens (5):



Die Frage, an welcher Stelle des Peroxidmoleküls der Angriff erfolgt und ob die in (5) als Stannylester wiedergefundene Molekülhälfte jemals intermediär als Benzoyloxy-Radikal in Freiheit war, wird getrennt behandelt¹¹⁾.

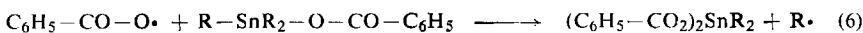
Die Hauptreaktion ist demnach folgende: Ein spontaner, bei der tiefen Temperatur seltener Peroxidzerfall (1) startet die Kette, die entstehenden Radikale werden durch H-Abstraktion (2) stabilisiert, die dabei freiwerdenden Stannylnradikale induzieren den Zerfall weiterer Moleküle Dibenzoylperoxid (5). Die einzelnen Reaktionsketten sind offenbar sehr lang, sonst wäre die beträchtliche Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erklären.

Damit wird auch der große Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion (1) + (2) + (5) von etwa 4 beim Übergang von 50 auf 60°, siehe Tab. 1, verständlich. Umsetzung (2) wird sicher, (5) wahrscheinlich durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Da dann aber auch der Spontanzerfall (1) häufiger auftritt, werden obendrein mehr Radikalketten-Reaktionen gestartet als bei tieferer Temperatur. Die Umsetzung nimmt in konzentrierter Lösung und bei ungenügendem Rühren äußerst heftige Formen an.

¹⁰⁾ U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau und W. P. Neumann, Chem. Ber. **98**, 3827 (1965).

¹¹⁾ W. P. Neumann und K. Rübsamen, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck, sowie unveröffentl. Versuche.

Außer der Kondensation (3) sind weitere, aber mengenmäßig untergeordnete Nebenreaktionen vorhanden: Ein kleiner Teil der Benzoyloxy-Radikale aus (1) und (5) decarboxyliert in bekannter Weise, ehe er durch Hydridmoleküle gemäß (3) abgefangen werden kann. Er wird umso größer, je geringer der Hydrid-Überschuß ist. Wir finden das CO_2 ; das Phenylradikal abstrahiert sicherlich Wasserstoff aus einem Hydridmolekül, das so entstehende Stannyradikal kann die Reaktionskette fortsetzen. (Die Decarboxylierung des Benzoyloxy-Radikals ist mit 4 kcal/Mol endotherm^{12,13}.) Für einen Synchronmechanismus mit gleichzeitiger Spaltung der O—O- und einer C—O-Bindung, wie er z. B. für das [β -Phenyl-acetyl]-benzoyl-peroxid angenommen wurde¹⁴), sind in unserem Falle keine Anhaltspunkte vorhanden. — Ferner finden wir stets etwas RH (also z. B. Äthan, wenn wir von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ ausgehen) und gleichzeitig das Dibenzoat $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2)_2\text{SnR}_2$. Offenbar fangen — in geringerem Umfang als die SnH-Gruppen — auch C—Sn-Bindungen Radikale ab¹⁵) (6), die entstehenden Alkyradikale werden sofort durch überschüssiges Hydrid stabilisiert (7).



Dies überrascht nur auf den ersten Blick, denn die zur Spaltung der $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}$ -Bindung nötige Energie (46 ± 2 kcal¹⁶) ist geringer als die bei der Knüpfung der Sn—O-Bindung freiwerdende (95 kcal¹⁷).

Wie Tab. 2 anhand eines typischen Versuches bei 50° zeigt, werden die Bruchstücke des eingesetzten Peroxids praktisch vollständig erfaßt. Eine Molekülhälfte bildet quantitativ Stannylester (5), von der anderen gehen unter den gewählten Bedingungen 75 ± 3% über freie Benzoesäure (H_2 -Wert) ebenfalls in Stannylester über ((2), (3)), 15% werden als Dibenzoat abgefangen (C_2H_6 -Wert) ((6), (7)) und nur 7% decarboxyliert (CO_2 -Wert), bevor sie abgefangen werden können.

Tab. 2. Produktbilanz der Umsetzung von Dibenzoylperoxid, 0,2 m in Benzol, mit Triäthylzinnhydrid (4,5 Mol/Mol Peroxid) bei 50°

Isolierte Substanz	Menge Mol/Mol Peroxid	aus Reaktion Nr.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1.78	(3), (5)
CO_2 a)	0.07	(1), (5) b)
C_2H_6 c)	0.15	(6) + (7)
H_2	0.73	(3)

a) Das in gleicher Molzahl zu erwartende Benzol wurde nicht bestimmt.

b) Aus der Decarboxylierung eines kleinen Teils der Benzoyloxy-Radikale.

c) Das gleichzeitig entstehende $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2)_2\text{SnR}_2$ wurde nur qualitativ erfaßt.

12) M. Szwarc, s. l. c. 2).

13) C. Walling, s. l. c. 2), dort S. 493.

14) P. D. Bartlett und J. E. Leffler, J. Amer. chem. Soc. 72, 3030 (1950).

15) Derartige Beobachtungen machten in anderen Fällen auch G. A. Razuvaev und N. S. Vyazankin, Chemie der Peroxyd-Verbindungen (russ.), S. 283 ff., Verlag der Wissenschaften, Moskau 1964; N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya-Shchepetkova und O. S. Dyatchkovskaya, ebenda S. 298 ff.

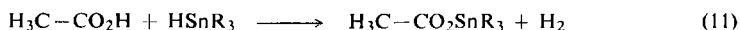
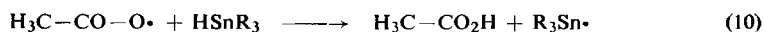
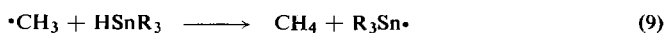
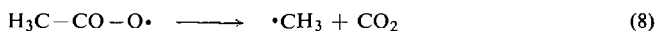
16) Übersicht: H. A. Skinner, Advances Organometal. Chem. 2, 49 (1964).

17) J. B. Rabinovič, V. J. Tel'noj, P. N. Nikolaev und G. A. Razuvaev, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 138, 852 (1961), C. A. 55, 23024 (1961).

Der Zerfall des Peroxids wird durch Tributyl-, Triisobutyl-, Tri-sek.-butyl- und Tri-octylzinn-hydrid, Dibutyl- und Diisobutylzinn-dihydrid ähnlich induziert wie durch das Triäthylderivat, jedoch graduell verschieden¹¹⁾.

B. Diacetylperoxid

Während das reine Peroxid noch bei erhöhter Temperatur unzersetzt destilliert werden kann (Sdp.₂₁ 63°), explodierten uns 1.5 g davon, gemischt mit Triäthylzinnhydrid und gut gerührt, heftig, als die Temperatur 25° erreichte. Auch der Zerfall dieses Peroxids wird also durch das Hydrid äußerst stark induziert. Er verlief ab 35° mit der Zutropfgeschwindigkeit, also beliebig schnell, wenn wir Diacetylperoxid zu überschüssigem Hydrid, beide in Benzol verdünnt, gaben. Die Verfolgung der Umsetzung bei verschiedenen Molverhältnissen und Temperaturen sowie die Bestimmung der gasförmigen, flüssigen und festen Reaktionsprodukte ergeben ein Geschehen, das dem beim Dibenzoylperoxid beschriebenen ähnlich ist. Als Kettenstart darf der Spontanzerfall eines Peroxidmoleküls angesehen werden. Für die entstehenden Acetoxy-Radikale sollten nun aber zwei konkurrierende Reaktionen möglich sein, der Spontanzerfall (8) mit Stabilisierung der Methyrradikale (9), andererseits die Abfangreaktion (10), der sich die bekannte Kondensation (11) anschließen müßte.



Die bei (9) und (10) entstehenden Stannylradikale sind, mit der gleichen Argumentation wie unter A., als induzierendes Agens anzusehen (12).



Hiermit ist erneut die Frage aufgeworfen, ob das Acetoxy-Radikal überhaupt eine solche Lebensdauer besitzt, daß irgendeine Reaktion vor der — mit 17 kcal/Mol exothermen¹²⁾ — Decarboxylierung (8) möglich ist. Diese Frage wurde mehrfach verneint, noch vor kurzem wurde bezweifelt, daß Acetoxy-Radikale überhaupt abgefangen werden könnten^{12,18,19)}.

Oft erhielt man beim induzierten Zerfall genau ein Mol CO₂ pro Mol Peroxid²²⁾. Selbst Jod, das Benzoyloxy-Radikale ausgezeichnet abfängt²³⁾, versagt hier völlig, sowohl in feuchtem Tetrachlorkohlenstoff, in Toluol wie auch in der Gasphase^{13,24)}.

¹⁸⁾ M. Levy und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5981 (1954); Übersicht der Literatur bis 1964: Ch. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

¹⁹⁾ Deutlich hiervon zu trennen sind die Verhältnisse bei Zerfallsreaktionen mit polarem Mechanismus, z. B. in Aminen²⁰⁾ oder Phenolen²¹⁾.

²⁰⁾ L. Horner, H. Brüggemann und K. H. Knapp, Liebigs Ann. Chem. **626**, 1 (1959); L. Horner und B. Anders, Chem. Ber. **95**, 2470 (1962).

²¹⁾ C. Walling und R. B. Hodgdon, J. Amer. chem. Soc. **80**, 228 (1958).

²²⁾ M. S. Kharasch, J. L. Rowe und W. H. Urry, J. org. Chemistry **16**, 905 (1951).

²³⁾ G. S. Hammond und L. M. Soffer, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4711 (1950).

²⁴⁾ A. Rembaum und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3486 (1955).

Andere Radikalfänger waren ebenfalls unwirksam, erst das nach (8) entstehende Methylradikal wird abgefangen^{12,22)}. Befunde über Reaktionen mit Cyclohexen²⁵⁾, einem im allgemeinen recht trägen Radikalfänger, dürften wohl anders zu deuten sein^{12,26)}.

Wir isolierten pro Mol Peroxid bis zu 1.52 Mol Essigsäure-stannylester, siehe Tab. 3. Nach (12) kann aber höchstens 1.0 Mol entstehen. Für den Überschuß — bei 35° sind dies mehr als bei 45°, bei größerem Hydrid-Überschuß mehr als bei geringerem — haben wir nur die Reaktion (10), also tatsächlich ein Abfangen freier Acetoxy-Radikale durch das Hydrid, als Erklärung. Eine Lebensdauer von endlicher Größe ist damit erwiesen, aber auch die ungewöhnliche Radikalfänger-Stärke des Trialkylzinnhydrids. Die Menge Essigsäure, die so intermediär entsteht, ist durch die gefundene äquimolare Menge H₂ gesichert. Tab. 3 enthält Stoffbilanzen typischer Versuche.

Hier war zu prüfen, ob Äthan (siehe Tab. 3) durch Spaltung von C—Sn-Gruppen, analog zu (6) und (7), entsteht, oder ob auch eine Kombination zweier Methylradikale aus ein und demselben Peroxidmolekül, vielleicht innerhalb der Solvat-Hülle, möglich ist. Die Bedeutung solcher „Käfigeffekte“ wurde in letzter Zeit betont^{12,24)}. Bei unserem Problem war die Entscheidung einfach: Verwendeten wir statt Triäthyl- reines Tributylzinnhydrid, so fanden wir keine Spur Äthan mehr im entstehenden Gas, wohl aber Butan. Eine Kombination von CH₃-Radikalen ist damit ausgeschlossen, irgendeinen Hinweis auf „Käfigeffekte“ können wir aus unseren Versuchen nicht erhalten.

Tab. 3. Produktbilanz der Umsetzung von Diacetylperoxid, 0.22 m in Benzol, mit überschüssigem Triäthylzinnhydrid

Isolierte Substanz	Menge Mol/Mol Peroxid		aus Reaktion Nr.
	35°, 4 Mol Hydrid/ Mol Peroxid	45°, 3 Mol Hydrid/ Mol Peroxid	
H ₃ C—CO ₂ Sn(C ₂ H ₅) ₃	1.52	1.15	(11), (12)
CO ₂	a)	0.81	(8)
CH ₄	a)	0.89	(9)
C ₂ H ₆	a)	0.06	analog (6) + (7)
H ₂	a)	0.16	(11)

a) Nicht bestimmt.

C. Dilauroylperoxid

Setzen wir Dilauroylperoxid mit überschüssigem Triäthylzinnhydrid um, so fanden wir wiederum eine sehr starke Induzierung des Peroxid-Zerfalls. Während sonst die Halbwertszeit bei 50° 54 Stdn. beträgt^{27,28)}, war sie in unserem Fall schon bei 28° nur von der Zutropfgeschwindigkeit abhängig. Wir isolierten pro Mol Peroxid bis zu 1.33 Mol Laurinsäure-stannylester. Der Zerfall dürfte analog induziert werden wie beim Diacetylperoxid. Es folgt, daß auch das Lauroyloxy-Radikal eine endliche Lebensdauer besitzt, die ein Abfangen durch das Hydrid ermöglicht. Trotzdem decarboxyliert bei gleichen Bedingungen ein größerer Prozentsatz als beim Acetoxy-Radikal (s. unter B.).

²⁵⁾ J. Shine und J. R. Slagle, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6301 (1959).

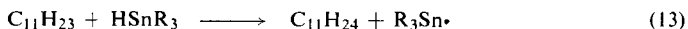
²⁶⁾ J. C. Martin und E. H. Drew, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1232 (1961).

²⁷⁾ W. E. Cass, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4915 (1950).

²⁸⁾ Firmenschrift „Laurox“ der Fa. Oxydo.

Da energetische Verhältnisse wohl kaum die Ursache hierfür sind, dürften sterische Faktoren maßgeblich sein. Offenbar behindert der lange Undecylrest durch Knäuelung die rechtzeitige Annäherung eines R_3SnH -Moleküls an die Carboxygruppe des Radikals und begünstigt so die Decarboxylierung.

Das dabei entstehende Undecylradikal wird vollständig vom Hydrid abgefangen (13). Wir finden die zu erwartende Menge Undecan, im genannten Beispiel also 0.66 Mol pro Mol Peroxid.



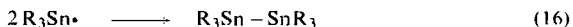
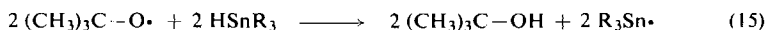
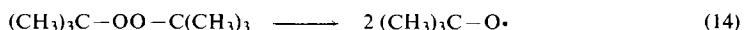
Tributylzinnhydrid verhält sich analog wie das Äthylderivat, verursacht aber eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit erst bei etwa 60° .

D. Di-tert.-butyl- und tert.-Butyl-cumyl-peroxid

Mischten wir Di-tert.-butylperoxid mit der vierfachen molaren Menge Hydrid und heizten auf 130° , so war erst nach 6 Stdn. die Hälfte zerfallen. (Wir mußten dabei Triäthyl- durch das thermisch stabilere Tributylzinnhydrid ersetzen.) Dies entspricht der Halbwertszeit beim Spontanzerfall (14)²⁹⁾. Im Gegensatz zu den Diacylperoxiden wird also der Zerfall dieses *Dialkyl*peroxids durch Organozinnhydrid *nicht* beschleunigt. Offensichtlich ist für die Induzierung die Anwesenheit der Carbonylgruppen neben der OO-Brücke wichtig¹¹⁾.

Der radikalische Zerfall von Di-tert.-butylperoxid kann, im Gegensatz zur lange vorherrschenden Auffassung, prinzipiell induziert werden. Dies ist in konzentrierter Lösung (Selbstinduktion)³⁰⁾, ferner durch primäre und sekundäre Alkohole³¹⁾ sowie primäre und sekundäre Amine³²⁾ möglich.

Dabei entsteht keinerlei Gas. Der sonst übliche Zerfall von tert.-Butyloxy-Radikalen zu Aceton und CH_3 , das hier CH_4 geben müßte, wird also völlig unterdrückt. Aufarbeitung der Produkte liefert quantitativ tert.-Butylalkohol und Distannan. Das Hydrid fängt also auch hier sehr wirksam Radikale ab (15), die hinterbleibenden Stannylnradikale können nicht mit dem überschüssigen Hydrid um die Butyloxy-Radikale konkurrieren und dimerisieren schließlich, ohne Peroxid-Moleküle anzugreifen (16). Hier liegt also keine Radikalketten-Reaktion vor, (14) ist deshalb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Das zunächst nebenher zu erwartende Butylat $(CH_3)_3C-OSnR_3$ würde im Reaktionsgemisch beständig sein, wie uns die Rückgewinnung einer zugemischten Probe zeigte. Tatsächlich kommt es also im Ablauf (14)–(16) nicht vor. Diese Substanz entsteht aus dem Peroxid erst dann, wenn Mangel an Hydrid herrscht, also bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 (17).



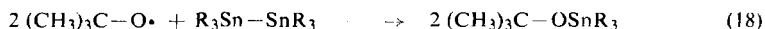
²⁹⁾ Firmenschrift „Trigonox“ der Fa. Oxydo.

³⁰⁾ E. R. Bell, F. F. Rust und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 337 (1950).

³¹⁾ E. S. Huyser und C. J. Bredeweg, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2401 (1964).

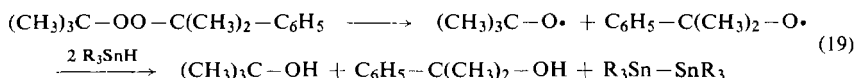
³²⁾ E. S. Huyser, C. J. Bredeweg und R. M. Van Scoy, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4148 (1964).

Dies ist eine Bruttoreaktion. Zuerst reagiert das Hydrid gemäß (15) mit den Oxy-radikalen, dabei entsteht Distannan (16). Dann erst wird dieses von weiteren Oxy-radikalen angegriffen (18), wie ein getrennter Versuch erwies.



Die Butyloxy-Radikale spalten also die Sn-Sn-Bindung (18). Diese ist zwar, wie hieraus folgt, ein schwächerer Radikalfänger als die Sn-H-Bindung, jedoch immer noch stark genug, um den Sekundärzerfall der Butyloxy-Radikale in Aceton und $\cdot\text{CH}_3$ weitgehend zu verhindern. Wir finden wenig Methan. Nebenher entstehen tert.-Butylalkohol, n-Butan, n-Buten und Polystannane; es werden also auch H-Atome und ganze Alkylreste durch die Butyloxy-Radikale aus dem Distannan abgetrennt³³⁾.

Ganz ähnlich wie dieses Dialkylperoxid verhält sich tert.-Butyl-cumyl-peroxid. Bei 150° wird sein Zerfall durch Tributylzinnhydrid *nicht* induziert, mit einem Überschuß davon entstehen die Carbinole und Distannan (19).



Die Cumyloxy-Radikale werden vom Hydrid quantitativ abgefangen; das Sekundärprodukt Acetophenon³⁴⁾ entsteht hier nicht.

Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, danken wir für massenspektrometrische Gasanalysen, Herrn H. H. Friedrich für geschickte experimentelle Mitarbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen, den Firmen *Oxydo* und *Schering AG* für wertvolle Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Alle Apparaturen wurden vor Gebrauch zweimal evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Wir verwendeten möglichst kleine Schliffgeräte, z. B. 10-ccm- oder 25-ccm-Zweihalskolben mit Schwanzzahn und Schlangenkühler mit 10 cm Mantellänge. Entweichende Gase leiteten wir oberhalb des Kühlers über einen Blasenähler in eine gradierte Gasbürette (jeweils Quecksilber als Sperrflüssigkeit). Sie wurden massenspektrometrisch analysiert. Bezüglich weiterer Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen verwiesen¹⁾. Wegen der nötigen Kleinheit der Ansätze mußten an einigen Stellen Aufarbeitungsverluste in Kauf genommen werden. Alle Ansätze wurden mindestens zweimal, meistens drei- oder viermal ausgeführt.

Umsetzung von Dibenzoylperoxid mit Triäthylzinnhydrid

a) Bei 50° tropft man unter magnet. Rühren innerhalb einer Stde. 1.45 g (6.0 mMol) reines Peroxid in 14 ccm Benzol zu 5.63 g (27.2 mMol) reinem $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 10 ccm Benzol und kocht noch eine Stde. unter Rückfluß, bis kein Gas mehr entweicht. Gasvolumen 128.0 Nccm; 76.9% H_2 , 15.6% C_2H_6 , 7.5% CO_2 . Dann werden Lösungsmittel und Hydrid-Überschuß (wiedergewonnen 2.76 g = 13.4 mMol) abdestilliert. Der Rückstand, 3.82 g, ergibt aus

³³⁾ Die Reaktionsschritte sind eingehend untersucht mit Hexaäthyl-distannan als Radikalfänger: N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1962**, 2008, C. A. **58**, 9114 (1963).

³⁴⁾ M. S. Kharasch, A. Fono und W. Nudenberg, J. org. Chemistry **16**, 105 (1951).

Petroläther (50–70°) 3.50 g = 10.7 mMol $C_6H_5CO_2Sn(C_2H_5)_3$, Schmp. 73°. In einem Parallelversuch wurde der Stannylester aus dem Rohprodukt i. Vak. abdestilliert, Sdp._{0.25} 112°; der geringe Rückstand ist $(C_6H_5CO_2)_2Sn(C_2H_5)_2$, Schmp. 121° (aus Petroläther, Sdp. 120°).

b) 840 mg (2.0 mMol) *Galvinoxyl*¹⁾ werden mit 1.62 g (7.85 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$ in 15 ccm Benzol gelöst und dann unter gutem magnet. Rühren im Thermostaten bei 20° mit 484 mg (2.0 mMol) krist. *Dibenzoylperoxid* versetzt. Die Mischung erwärmt man innerhalb 75 Min. auf 60°, hält dort 30 Min. und kühlt dann auf 20° ab. Es ist nur 1.0 ccm Gas entstanden. Somit ist hier außer der CO_2 - und C_2H_6 -Entwicklung jegliches Auftreten von freier Benzoesäure (sie müßte zu H_2 -Entwicklung führen) durch den Radikalfänger verhindert worden. Zumindest die Reaktionen (2), (3), (5), (6) und (7) finden also nicht statt. Im IR-Spektrum treten keine Hydroxyl- oder Äther-Banden auf. — *Galvinoxyl* ist in Benzol gegen $(C_2H_5)_3SnH$ bis 80° beständig¹⁾. — Ein gleichzeitig mitgeführter Versuch ohne *Galvinoxyl* entwickelt hierbei ab 35° Gas, insgesamt 43.5 Nccm = 1.94 mMol ($H_2 + CO_2$).

Bestimmung der Halbwertszeit

a) Bei 50.6°: Bei $50.6 \pm 0.2^\circ$ (Thermostat, magnetisches Rühren) tropft man innerhalb 2 Min. 40 ccm benzol. Lösung von 2.42 g (10.0 mMol) *Peroxid* zu 4.14 g (20.0 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$ in 10 ccm Benzol und mißt das entstehende Gas (H_2 nach (3)). In Abständen von 30 Min., später 60 Min., entnimmt man der flüssigen Mischung 2 Proben zu je 5.0 ccm. In einer titriert man mit 0.1 *n* methanol. KOH die *Benzoessäure* gegen Phenolphthalein. Die andere gibt man in ein Y-Gefäß nach Zerewitinoff mit angeschlossener Gasbürette, läßt aus dem zweiten Schenkel vorsichtig *Dichloressigsäure* zufließen und bestimmt aus der entstehenden H_2 -Menge das noch vorhandene Hydrid. Aus der Hydrid-Abnahme folgt eine Halbwertszeit von 52 Min., aus der *Benzoessäure*-Zunahme (titrierte und gemäß (3) weiter umgesetzte, durch H_2 -Menge angezeigte) eine solche von 53 Min.

b) Bei 60.5°: Mengen und Ausführung sind dieselben wie unter a) beschrieben, die Temperatur beträgt $60.5 \pm 0.2^\circ$. Halbwertszeit 13 Min., ber. aus der Hydrid-Abnahme; 14 Min., ber. aus der *Benzoessäure*-Zunahme.

c) Die Einwirkung von *Dibutyläther* (Tab. 1) wird mit gleichen Molmengen und Volumina wie unter a) angegeben bei 60 und 75° geprüft (2.64 g = 20.0 mMol *Dibutyläther*; 2.42 g = 10.0 mMol *Peroxid*). Das *Peroxid* wird in 2-ccm-Proben nach jeweils 30, später 60 Min. entnommen, mit 1 ccm Eisessig, 25 ccm Äthanol und 1 ccm gesätt. KJ-Lösung versetzt und mit 0.1 *n* $Na_2S_2O_3$ titriert. Halbwertszeit ca. 1800 Min. bei 60°, 345 Min. bei 75°.

Umsetzung von *Diacetylperoxid* mit *Triäthylzinnhydrid*

a) Man tropft bei 45° unter magnet. Rühren innerhalb einer Stde. 0.785 g (6.7 mMol) *Peroxid* (nach Lit.³⁵⁾ dargestellt) in 17 ccm Benzol zu 4.14 g (20.0 mMol) *Hydrid* in 10 ccm Benzol. Nach einer weiteren Stde. hat die Gasentwicklung aufgehört, man heizt dann auf 90° (Bad) solange, bis die Gasmenge konstant bleibt: 276 Nccm, davon 42.0% CO_2 , 46.8% CH_4 , 2.9% C_2H_6 , 8.3% H_2 . Nach Abtreiben von Benzol und *Hydrid*-Überschuß wird der Rückstand (2.38 g) aus Benzol umkrystallisiert. Ausb. 2.04 g (7.7 mMol) $CH_3CO_2Sn(C_2H_5)_3$, farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 131°.

b) Dieselbe Menge *Peroxid* wird mit 5.63 g (27.2 mMol) *Hydrid* umgesetzt, wie unter a) beschrieben, jedoch bei 35°. Gasvolumen 264 Nccm. $CH_3CO_2Sn(C_2H_5)_3$ wird diesmal durch Sublimation aus dem Trockenrückstand gewonnen und gereinigt. Ausb. 2.70 g (10.4 mMol), Schmp. 132°.

Umsetzung von *Diacetylperoxid* mit *Tributylzinnhydrid*: 0.384 g (3.25 mMol) *Peroxid* in 5 ccm Benzol werden innerhalb einer Stde. zu 3.30 g (11.4 mMol) *Hydrid* in 5 ccm Benzol bei

³⁵⁾ C. C. Price und H. Moritia, J. Amer. chem. Soc. 75, 3686 (1953).

60–65° getropft. Nach Kochen unter Rückfluß hört die Gasentwicklung auf; es entstehen 164 Nccm, die CO_2 , CH_4 , H_2 und $n-C_4H_{10}$ enthalten, jedoch kein C_2H_6 (Meßgrenze <0.1%). Nach Aufarbeitung wie oben erhält man 1.62 g (4.64 mMol) $CH_3CO_2Sn(C_4H_9)_3$, Schmp. 83°.

Umsetzung von Dilauroylperoxid mit Triäthylzinnhydrid: 5.30 g (13.4 mMol) *Peroxid* in 50 ccm Benzol tropft man innerhalb 4 Stdn. bei 28° zu 11.43 g (55.2 mMol) *Hydrid* in 20 ccm Benzol und kocht dann unter Rückfluß. Es entstehen 295 Nccm Gas. Man destilliert zunächst bis zum Sdp.₁₂ 100°; im Destillat bestimmt man gaschromatographisch das *n-Undecan*. Ausb. 1.37 g (8.8 mMol), ein Teil ist nach Abtreiben von Benzol und überschüss. Hydrid zu isolieren, durch Sdp.₁₄ 85°, n_D^{20} 1.4182 und IR-Spektrum identifiziert. Der Rückstand wird aus Benzol kristallisiert, Ausb. 7.34 g (18.2 mMol) $C_{11}H_{23}CO_2Sn(C_2H_5)_3$, farblose, fettige Nadeln, Schmp. 73°.

Umsetzung von Dilauroylperoxid mit Tributylzinnhydrid: Analog werden 2.67 g (6.7 mMol) *Peroxid* mit 7.74 g (26.6 mMol) *Hydrid* bei 62° in Benzol umgesetzt. Gasvolumen 136 Nccm, aus dem Benzol läßt sich noch etwas CO_2 abtreiben. Isoliert werden 0.95 g (6.08 mMol) *Undecan*, Sdp.₁₄ 85°, identifiziert wie oben, 4.0 g (13.7 mMol) *Hydrid*, Sdp._{0.2} 70° und 2.71 g $C_{11}H_{23}CO_2Sn(C_4H_9)_3$, Sdp._{0.01} 156°, Schmp. 10°, n_D^{20} 1.482.

$C_{24}H_{50}O_2Sn$ (489.0) Ber. Sn 24.3 Gef. Sn 24.45, 24.75

Umsetzung von Di-tert.-butylperoxid mit Tributylzinnhydrid

a) 2.16 g 96-proz. *Peroxid* (14.2 mMol) werden mit 16.0 g (55 mMol) *Hydrid* 50 Stdn. bei 130° gerührt. Dabei entsteht kein Gas. Bei 12 Torr zieht man dann 1.90 g (25.7 mMol) $(CH_3)_3COH$ in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle. Identifizierung durch IR-Spektrum und Schmp. Durch frakt. Destillation erhält man 8.05 g (27.6 mMol) *Hydrid* zurück, dann 5.50 g (9.5 mMol) *Hexabutyldistannan*, Sdp._{0.05} 138°, Sn ber. 40.8, gef. 41.0, der Rest zersetzt sich beim Destillieren. Im Kolben verbleiben 1.5 g.

b) 7.66 g *Peroxid* rührt man mit 14.55 g *Hydrid* (je 50 mMol) 50 Stdn. bei 130°, wobei kein Gas entsteht. Anteile, die bei 14 Torr bis 50° (Bad) flüchtig sind, zieht man in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle und analysiert das Kondensat gaschromatographisch: 3.64 g (49.2 mMol) $(CH_3)_3COH$ und 0.53 g (3.6 mMol) unverändertes *Peroxid*. Aus dem Rückstand destillieren 11.16 g (30.7 mMol) $(CH_3)_3COSn(C_4H_9)_3$, Sdp._{0.6} 96°; es hinterbleiben 6.5 g eines gelblichen Öls. 0.39 g davon verbrauchen 0.142 g Jod (Titration in Benzol), wonach im Mittel ein Tetra-stannan vorliegt.

Umsetzung von Di-tert.-butylperoxid mit Hexabutyldistannan: 7.65 g 95-proz. *Peroxid* werden mit 29.0 g *Distannan* (je 50 mMol) 33 Stdn. bei 130° gerührt. Es entstehen 471 Nccm Gas, davon 38.1% C_4H_{10} , 58.4% *Butene*, 3.5% CH_4 . Aufarbeitung wie voranstehend beschrieben ergibt 1.55 g (20.9 mMol) $(CH_3)_3COH$, 0.19 g (1.3 mMol) unverändertes *Peroxid*, 16.4 g (45.2 mMol) $(CH_3)_3COSn(C_4H_9)_3$ und 13.76 g Rückstand, gelb und ölig (hauptsächlich Polystannan).

Umsetzung von tert.-Butyl-cumyl-peroxid mit Tributylzinnhydrid: 1.32 g (6.7 mMol) 95-proz. *Peroxid* rührt man mit 7.74 g (26.6 mMol) *Hydrid* 10 Stdn. bei 150°. Man isoliert 0.49 g (6.6 mMol) $(CH_3)_3COH$, 0.90 g (6.6 mMol) $C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$ vom Sdp._{0.4} 72° (identifiziert durch IR-Spektrum, allerdings noch nicht völlig rein), ferner 4.1 g (14.1 mMol) unverbrauchtes *Hydrid* und zuletzt 2.20 g (3.8 mMol) *Hexabutyldistannan*, Sdp._{0.2} 156°, identifiziert durch IR-Spektrum und n_D^{20} 1.5083.