

Klaus Rübsamen¹⁾, Wilhelm P. Neumann, Rainer Sommer²⁾
und Ulrich Frommer³⁾

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, VI⁴⁾

Über die dirigierende Wirkung induktiver Effekte beim induzierten Zerfall von Alkanoyl-aroxy-peroxiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 20. September 1968)

Der radikalische Zerfall von Alkanoyl-aroxy-peroxiden $R-CO-OO-CO-C_6H_4-X$ **1–12** wird durch Triäthylzinnhydrid sehr stark induziert. Induktive Effekte von X und R beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit sowie Art und Menge der entstehenden Stoffe. Das Stannyl-Radikal greift stets bevorzugt am positiveren der beiden Peroxid-Sauerstoffatome an und erweist sich damit als nucleophil. — Substit. Benzoyloxy-Radikale $X-C_6H_4-COO\cdot$ decarboxylieren schneller mit sinkendem I-Effekt von X. Dies wird durch unterschiedliche Mesomerie-Stabilisierung begründet. — Für die Peroxide **1–12**, z. T. erstmalig beschrieben, wird eine einfache und rasche Darstellungsweise angegeben.

Stannyl-Radikale $R_3Sn\cdot$ induzieren den Zerfall von Diacylperoxiden, und zwar in einem S_R2 -Mechanismus. Sie werden im Reaktionsgemisch aus Organozinnhydrid erzeugt und greifen zumindest ganz überwiegend am Brücken-Sauerstoff an⁵⁾. Diese Selektivität dürfte auf der unterschiedlichen Elektronendichte an Carbonyl-Sauerstoff und Brücken-Sauerstoff beruhen, denn a priori war ein radikalischer Angriff am Carbonyl-Sauerstoff vermutet worden⁶⁾. Demnach sollten geringe Potentialdifferenzen an der Peroxygruppierung, wie sie bei unsymmetrischen Diacylperoxiden, z. B. $R-CO-OO-CO-C_6H_4-X$ (**1–12**) auftreten müssen⁷⁾, ebenfalls orientierend auf die angreifenden Stannyl-Radikale wirken, so daß entweder Weg I (**15**) oder Weg II (**16**) bevorzugt wird. Aus analytischen Gesichtspunkten (siehe unter B.) erschienen uns die Alkanoyl-aroxy-peroxide **1–12** zur Prüfung dieser Frage geeignet.

¹⁾ K. Rübsamen, Dissertation, Univ. Gießen 1968.

²⁾ R. Sommer, Examensarbeit, Univ. Gießen 1967.

³⁾ U. Frommer, Examensarbeit, Univ. Gießen 1968.

⁴⁾ V. Mittel.: W. P. Neumann, Hch. Lind und G. Alester, Chem. Ber. 101, 2845 (1968).

⁵⁾ W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. 100, 1063 (1967); W. P. Neumann und K. Rübsamen, ebenda 100, 1621 (1967).

⁶⁾ C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 479, John Wiley, New York 1957.

⁷⁾ ^{7a)} C. G. Swain, W. H. Stockmayer und J. T. Clarke, J. Amer. chem. Soc. 72, 5426 (1950);

^{7b)} M. A. Greenbaum, D. B. Denney und A. K. Hoffmann, ebenda 78, 2563 (1956);

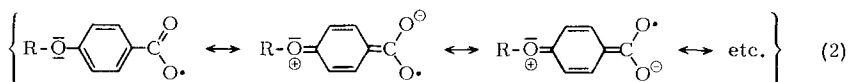
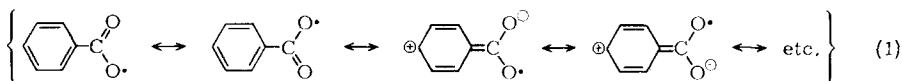
^{7c)} D. B. Denney und M. A. Greenbaum, ebenda 79, 979 (1957).

A. Darstellung von Alkanoyl-aryl-peroxiden

Einzelne Alkanoyl-aryl-peroxide sind bekannt^{8, 9)}. Wir suchten nach einer einfachen, ergiebigen Methode, die zudem die Markierung eines Sauerstoffs mit ^{18}O ⁵⁾ zuläßt. *Wieland* und *Razuvaev*¹⁰⁾ stellten unsymmetrische *Diaroyl*peroxide dar, indem sie die wäßrige Lösung von Natrium-perbenzoat auf die Lösung eines aromatischen Säurechlorids in Aceton einwirken ließen. Für *aliphatische* Säurechloride ist das Verfahren wegen deren leichter Hydrolysierbarkeit nicht brauchbar. Deshalb ließen wir bei 0° die Lösung des Säurechlorids in Chloroform zu einer Aufschlammung des Na-Salzes der — evtl. substituierten — Benzopersäure in Chloroform tropfen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Peroxide **1–12** in meist guten bis sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit — manche fielen sogleich schmelzpunktsrein an — erhalten, einige davon erstmalig. Das Vorgehen ist recht einfach, der Anwendungsbereich auf die bisher so dargestellten Peroxide sicher nicht begrenzt, siehe Tab. 1.

Der *Spontanzerfall* ist bei 80° von der 1. Ordnung¹¹⁾, die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Elektronenliefernde Substituenten (Alkoxygruppen) im Kern erniedrigen die Stabilität, ein Effekt, der schon von den symmetrischen Diaroylperoxiden her bekannt ist^{10, 12)}. Wie dort, so ist auch hier das Dipol-Dipol-Modell^{7a)} denkbar. Offensichtlich hat aber — wie beim radikalischen Zerfall von Azoverbindungen schon lange feststeht¹³⁾ — auch die Stabilisierung der beim Zerfall entstehenden Radikale durch Mesomerie Bedeutung. Die Mesomerie des Benzoyloxy-Radikals, Gl. (1), wird nun aber durch einen +I-Effekt von Substituenten im Kern, insbesondere von Alkoxyresten, stark beeinflußt, Gl. (2).



Umgekehrt erhöhen elektronensaugende Substituenten die Stabilität des Peroxids, siehe Tab. 1, da sie der ionischen Grenzformel und damit der gesamten Mesomerie-Stabilisierung der entstehenden Radikale entgegenstehen.

⁸⁾ ^{8a)} *J. U. Nef*, Liebigs Ann. Chem. **298**, 284 (1897); ^{8b)} *A. Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1581 (1900); ^{8c)} *F. Juracka* und *R. Chromecek*, Chem. Prumysl **6**, 27 (1956), C. A. **50**, 15 458 (1956); ^{8d)} *Yu. A. Ol'dekop*, *A. N. Sevchenko*, *I. P. Zyat'kov*, *G. S. Bylina* und *A. I. El'nitskii*, Zh. Obshch. Khim. **31**, 2904 (1961), C. A. **56**, 15400 (1962).

⁹⁾ *H. A. Staab*, *W. Rohr* und *Fr. Graf*, Chem. Ber. **98**, 1122 (1964).

¹⁰⁾ *H. Wieland* und *G. A. Razuvaev*, Liebigs Ann. Chem. **480**, 157 (1930).

¹¹⁾ Der Spontanzerfall gehorcht beim *p*-NO₂-Derivat ($c = 0.125\text{ m}$) nicht mehr genau der 1. Ordnung.

¹²⁾ *M. Takebayashi* und *T. Shingaki*, Bull. chem. Soc. Japan **26**, 137 (1953), C. A. **49**, 895 (1955); *Yu. A. Ol'dekop* und *G. S. Bylina*, Doklady Akad. Nauk Belorussk. SSR. **8** (5), 316 (1964), C. A. **61**, 10 778 b (1964).

¹³⁾ Übersicht: *H. Zollinger*, Azo and Diazo Chemistry, Interscience Publ., New York 1961.

Tab. 1. Alkanoyl-aroyl-peroxide $R-CO-OO-CO-X$ ($X = C_6H_4$ —**1**—**12**); Halbwertszeiten ihres spontanen und induzierten Zerfalls unter Einwirkung von $(C_2H_5)_3SnH$; Stoffbilanzen ihres induzierten Zerfalls nach Gl. (3) unter Standardbedingungen

Verbindung	R	X	Halbwertszeiten in Benzol		Stoffbilanzen nach Gl. (3), in Benzol, 60° b)				14
			Spontanzerfall bei 80° a), $t_{1/2}$ (Min.)	Induzierter Zerfall bei 60° b), $t_{1/2}$ (Min.)	CO ₂	RH	H ₂	$RCO_2Sn(C_2H_5)_3$ 13	
(Mol/Mol Peroxid)									
1 e)	CH ₃	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	98	15	0.23	0.22	0.64	0.76	0.95
2	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ O	102	19	0.25	0.24	0.59	0.74	0.95
3	CH ₃	H	160	3	0.37	0.29	0.54	0.71	0.96
4	CH ₃	<i>p</i> -NO ₂	165	—	—	—	—	—	—
5	CH ₃	<i>p</i> -Cl	174	2	0.38	0.34	0.53	0.66	0.98
6	CH ₃	<i>m</i> -Cl	210	2	0.50	0.45	0.40	0.52	0.95
7 e)	CH ₃	<i>p</i> -CN	330	11	0.54	0.54	0.35	0.42	0.95
8	ClCH ₂	H	74	—	0.32	d)	0.46	e)	e)
9 e)	ClCH ₂	<i>p</i> -CH ₃ O	47	—	0.21	d)	0.46	e)	e)
10	C ₂ H ₅	H	122	—	0.43	0.41	0.49	e)	e)
11 e)	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	H	126	4	0.53	e)	0.35	e)	e)
12	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁	H	122	6	0.44	e)	0.43	e)	e)

a), c) = 0.125 *m*. — b), c) = 0.2 *m*. Molverh. Peroxid: R₃SnH = 1:2. — e) Erstmals dargestellt. Lit.-Angaben für die übrigen Peroxide siehe Tab. 4. — d) 0.11 bzw. 0.14 Mol CH₄/Mol Peroxid neben etwas CH₃Cl im Gas, siehe Bemerkungen im Text. — v) Nicht bestimm.

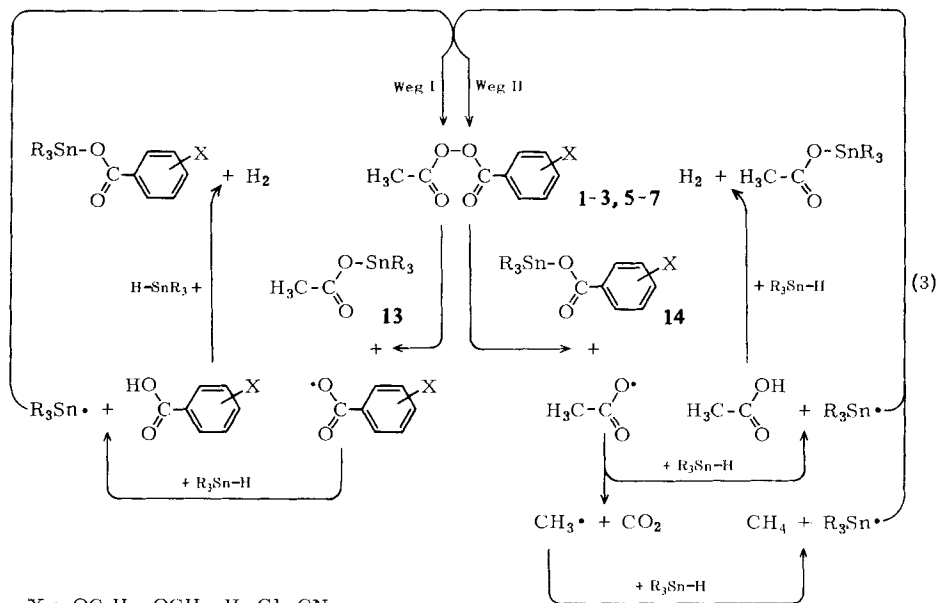
Demzufolge haben *p*-äthoxy-substituierte Benzoyloxy-Radikale auch eine längere Lebensdauer, die ihr vollständiges Abfangen durch R_3SnH vor der Decarboxylierung ermöglicht. Nichtsubstituierte decarboxylieren unter gleichen Bedingungen zum kleinen, *p*-chlor- und *p*-cyan-substituierte zum erheblichen Teil, bevor sie abgefangen werden können, siehe Tab. 3.

Die Geschwindigkeitskonstanten des monomolekularen Zerfalls erfüllen bei Acetylbenzoyl-peroxid und seinen kernsubstituierten Derivaten (mit Ausnahme der *p*-Nitroverbindung¹¹⁾) die Hammett-Beziehung. Der ρ -Wert beträgt -0.69 .

B. Induzierter Zerfall der Alkanoyl-aryl-peroxide unter Einwirkung von Triäthylzinnhydrid

Trialkylzinnhydride induzieren den radikalischen Zerfall der unsymmetrischen Diacylperoxide außerordentlich stark. Um überhaupt meßbare Halbwertszeiten zu erhalten, mußten wir die Reaktionstemperatur von 80° auf 60° senken, siehe Tab. 1. Der Ablauf des *induzierten Zerfalls* und die dabei entstehenden Stoffe sind analog wie bei den symmetrischen Diacylperoxiden⁵⁾. Die jeweiligen Reaktionsprodukte wurden identifiziert und bestimmt, siehe Tab. 1.

Es war nun zu prüfen, an welcher Stelle der polarisierten Peroxybrücke die Stannyll-Radikale den induzierten Zerfall auslösen. Beide möglichen Wege sind nebst Folgereaktionen im Formelschema (3) für das Beispiel der substituierten Acetylbenzoyl-peroxide 1–3, 5–7 dargestellt.

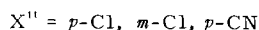
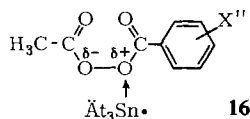
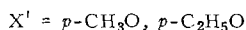
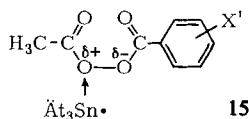


Aus Chloracetylbenzoyl-peroxid (8) und Chloracetyl-[*p*-methoxybenzoyl]-peroxid (9) wird neben CH_3Cl auch CH_4 erhalten, das durch Reduktion der Chloracetylgruppe des Peroxids zur Acetylgruppe entstanden sein muß. Da nur das aufgefangene Gas (massenspektrometrisch) analysiert wurde, das CH_3Cl aber größtenteils in Benzol gelöst blieb, ist dieser Wert in der Stoffbilanz zu niedrig.

Während beim Spontanzerfall der substituierten Acetyl-benzoyl-peroxide **1**–**7** die Halbwertszeit stetig ansteigt in dem Maße, wie der I-Effekt des Substituenten X sinkt, widerstehen unter Standardbedingungen die als solche instabilsten Peroxide **1** und **2** am längsten dem induzierten Zerfall, siehe Tab. 1. Die an sich weit stabileren Peroxide mit X = H (**3**), *p*-Cl (**5**) und *m*-Cl (**6**) werden weit rascher abgebaut. (Nur beim *p*-CN-Derivat **7** dauert dieser Prozeß wieder länger, anscheinend wegen der ungewöhnlich hohen Stabilität des Moleküls.)

Ursache dieser bemerkenswerten Unterschiede sollte eine unterschiedliche Reaktivität der Peroxybrücke gegenüber den angreifenden Stannyl-Radikalen sein. Nach Gl. (3), Weg II, können im induzierenden Schritt instabile Alkanoyloxy-Radikale entstehen, die leicht decarboxylieren, oder, auf dem Weg I, stabilere Aroyloxy-Radikale, die sich vor der CO₂-Abspaltung gut abfangen lassen⁵⁾. Die tatsächlich entstehende CO₂-Menge gibt also Aufschluß über das Verhältnis Weg I : Weg II, d. h., welches der beiden O-Atome der Peroxybrücke vom Stannyl-Radikal bevorzugt angegriffen wird, siehe **15** und **16**.

Tab. 1 zeigt nun (im rechten Teil), daß elektronenliefernde Substituenten am Kern des Acetyl-benzoyl-peroxids **3** unter Standardbedingungen die CO₂-Menge erniedrigen (**1**, **2**), elektronenanziehende sie dagegen erhöhen (**5**–**7**). Bei einer Negativierung des aroylseitigen Peroxid-Sauerstoffs wird also, verglichen mit dem unsubstituierten Acetyl-benzoyl-peroxid, der Angriff des Stannyl-Radikals am aroylseitigen Sauerstoff zurückgedrängt und somit Weg I begünstigt (**15**), bei einer Positivierung dagegen gefördert (Weg II) (**16**).



Um Aussagen über die relative Häufigkeit, mit der jeweils Weg I und Weg II besritten wird, zu gewinnen, ließen wir die beiden symmetrischen Diacylperoxide, die einem untersuchten asymmetrischen Peroxid zugrunde liegen, unter den gleichen Bedingungen wie in Tab. 1 zerfallen (Tab. 2).

Tab. 2. Durch Triäthylzinnhydrid induzierter Zerfall von symmetrischen Diacylperoxiden

Peroxid	CO ₂ (Mol/Mol Peroxid)
(CH ₃ CO) ₂ O ₂	0.76
(<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ CO) ₂ O ₂	0.00
(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	0.14
(<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ CO) ₂ O ₂	0.38
(<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ CO) ₂ O ₂	0.54

Setzt man voraus, daß gleiche Radikale, aus verschiedenen Peroxiden entstanden, gleiche Stabilität besitzen, so kann man aus den CO₂-Werten von Tab. 1 und 2 die prozentuale Verteilung des Angriffs der Stannyl-Radikale auf die beiden möglichen Wege berechnen, siehe Tab. 3.

Tab. 3. Relative Häufigkeit von Weg I und Weg II, Gl. (3), in Abhängigkeit vom Substituenten X

	Peroxid	Weg I	Weg II
1	CH ₃ CO—OO—CO—C ₆ H ₄ —OC ₂ H ₅ -(<i>p</i>)	70%	30%
3	CH ₃ CO—OO—CO—C ₆ H ₅	63%	37%
5	CH ₃ CO—OO—CO—C ₆ H ₄ —Cl-(<i>p</i>)	56%	44%
7	CH ₃ CO—OO—CO—C ₆ H ₄ —CN-(<i>p</i>)	36%	64%

Auch der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe durch Chlor oder Alkylgruppen senkt bzw. hebt durch induktiven Effekt die CO₂-Menge. So entsteht vom Lauroyl- (11) über das Propionyl- (10) und das Acetyl- (3) hin zum Chloracetyl-benzoyl-peroxid¹⁴⁾ (8) immer weniger CO₂, siehe Tab. 1. Führt man im letzteren in die *p*-Stellung des Phenylrestes eine Methoxygruppe ein (9), so wird die CO₂-Menge nochmals erniedrigt. Je stärker also der Sauerstoff der Alkanoylhälfte gegenüber dem anderen positiviert ist, umso häufiger vermag er das Stannyl-Radikal an sich zu ziehen.

Diese polaren Orientierungseffekte könnten leicht auf polare Mechanismen, die hier vielleicht mit dem ursprünglich radikalischen⁵⁾ konkurrieren, schließen lassen. Zur Klärung setzten wir Acetyl-benzoyl-peroxid mit Triäthylzinnhydrid außer in Benzol ($\mu = 0.0$ D), siehe Tab. 1, auch unter sonst gleichen Bedingungen in Isobutyronitril ($\mu = 3.61$ D) um. Es entstanden in Mol/Mol Peroxid: 0.35 CO₂, 0.32 CH₄ und 0.53 H₂.

Die Stoffbilanz ist also vom Lösungsmittel unabhängig. Da auch die Reaktionsgeschwindigkeit gleich bleibt, ist ein Nebeneinander mehrerer Mechanismen, von denen mindestens einer polar ist, auszuschließen. Dagegen haben starke Radikalfänger drastische Wirkung. Eine dem Ät₃SnH äquimolare Menge Galvinoxyl reduziert beim induzierten Zerfall von Acetyl-[*m*-chlor-benzoyl]-peroxid (6) die Geschwindigkeit sehr stark und die Gasmenge auf die Hälfte. Pro Mol Peroxid entstehen 0.57 Mol CO₂ neben 0.08 Mol CH₄. Beides sind typische Zerfallsprodukte von Acetoxy-Radikalen, wobei ein Teil der Methyl-Radikale abgefangen wird. Wasserstoff fehlt gänzlich, Essigsäure oder Benzoesäure waren demnach nicht entstanden.

Auch der induzierte Zerfall von Peroxiden, deren O—O-Brücke eine unsymmetrische Elektronendichte aufweist, verläuft also nach einem radikalischen Mechanismus.

Das Stannyl-Radikal erweist sich infolge seiner eindeutigen Bevorzugung des elektronenärmeren Sauerstoffs in den erwähnten Diacylperoxiden als *nucleophiles Radikal*. Es ist damit den meisten Alkyl-Radikalen¹⁵⁾ analog und steht im Gegensatz zu den elektrophilen Radikalen RO•, RS•, Cl₃C•¹⁶⁾ oder den Halogenatomen. Dies ist erklärlich, da bereits für den Kohlenstoff die Ionisierungstendenz, Gl. (4), geringer ist als die Elektronenaffinität¹⁷⁾, Gl. (5),



und da das Zinn als schwächer elektronegatives Homologes des Kohlenstoffs¹⁸⁾ noch eher zu einer Ionisation seines Stannyl-Radikals analog zu Gl. (4) fähig sein wird.

¹⁴⁾ Die mit diesem erhaltenen Werte können wegen des gleichzeitig teilweise eintretenden Ersatzes von Cl gegen H nur qualitativen Vergleichen dienen.

¹⁵⁾ L. Herk, A. Stefani und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3008 (1961); F. Minisci und R. Galli, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 533.

¹⁶⁾ Siehe z. B. F. Minisci, R. Galli und R. Bernardi, Chem. Commun. **1967**, 903; siehe auch l. c.¹⁵⁾.

¹⁷⁾ D. J. Mackinnon and W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1953**, 323.

¹⁸⁾ Zusammenstellung und Diskussion der verschiedenen Elektronegativitäts-Skalen in der IVB-Gruppe bei W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, Verlag Enke, Stuttgart 1967.

Diese Donatoreigenschaft des Stannyl-Radikals, verbunden mit der Elektrophilie des elektronenarmen Peroxid-Sauerstoffs, ist somit auch die Ursache für den durch Organozinnhydride induzierten Zerfall symmetrischer Peroxide⁵⁾. Ähnliche Überlegungen gelten übrigens auch für den induzierten radikalischen Zerfall anderer Stoffklassen¹⁹⁾.

Herrn Dr. D. Henneberg und seinen Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, danken wir für massenspektrometrische Gasanalysen, Fräulein I. Bahmer für geschickte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in der Regel, mit Organozinnhydriden stets, unter Luftausschluß ausgeführt (Schutzgas: Argon), Gasanalysen massenspektrometrisch. Bezüglich weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf frühere Mitteilungen⁴⁾ verwiesen.

Alkanoyl-aroyl-peroxide aus aliphatischen Säurechloriden und (substit.) Na-Perbenzoat, allgemeine Vorschrift: Zu 50 mMol reinem (*p,p'*-disubstit.) *Dibenzoylperoxid*, dargestellt nach I. c.²⁰⁾, in soviel Toluol, daß fast alles gelöst ist, gibt man bei 0° unter gutem Rühren *Na-Äthylat-Lösung* (2.2 g Na in 60 ccm 96proz. Äthanol), auf -10° vorgekühlt. Nach 10–20 Min. wird vom gut kristallinen (substit.) *Na-Perbenzoat* scharf abgesaugt, dreimal mit wenig Äther gewaschen und das Produkt in 200 ccm CHCl₃ aufgeschlämmt. Unter gutem Rühren tropft man innerhalb 1 Stde. bei -10° 50 mMol des entspr. *aliphatischen Säurechlorids* in 30 ccm CHCl₃ zu, schüttelt nach weiteren 2.5 Stdn. mit dem gleichen Vol. Eiswasser aus, wäscht die organische Phase zweimal mit 40 ccm 5proz. NaHCO₃-Lösung, trocknet sie mit Na₂SO₄ oder MgSO₄ (saure Trockenmittel sind schädlich) und engt im Bad von 30° bei 12 bis 14 Torr ein. Das *Peroxid* kristallisiert meistens spontan und oft direkt mit richtigem Schmelzpunkt. Verzögert sich die Kristallisation, so digeriert man die konzentrierte Lösung, evtl. unter Animpfen, bis zur Kristallisation, und entfernt dann das restliche Lösungsmittel i. Vak. bei 0–20°. Alle diese Operationen sind ohne Unterbrechung auszuführen.

Ist eine Reinigung nötig, so kann man das Produkt durch Extraktion mit Petroläther (50 bis 70°), durch Ausfrieren aus Petroläther (30–50°)/Äther (1:1) in Aceton/Trockeneis oder durch Zugabe von Toluol zur ätherischen Lösung umkristallisieren. Tab. 4 enthält Einzelheiten für die Peroxide **1–12**. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich stets auf eingesetztes (substit.) *Dibenzoylperoxid*.

Bestimmung der Halbwertszeiten der Peroxide (Tab. 1)

a) *Spontanzerfall:* 5.0 mMol des betreffenden *Peroxids 1–12* in 40 ccm benzolischer Lösung ließ man unter magnet. Rühren im 50m-cc-Zweihalskolben bei 80.0 ± 0.1° (Ölthermostat) zerfallen. Der seitliche Hals trug einen geraden Schwanzhahn, durch dessen Bohrung man eine Kanüle zur Probenahme einführen konnte. In Abständen von 15 Min., später 30 Min., wurden Proben von je 2.00 ccm entnommen, mit 25 ccm Äthanol verdünnt und mit 2 ccm Essigsäure sowie 1 ccm gesätt. KJ-Lösung versetzt. Das freiwerdende Jod titrierte man mit 0.1 *n* Thiosulfat. Den aufgetragenen Diagrammen sind die in Tab. 1 angegebenen Werte entnommen.

¹⁹⁾ Siehe I. c.⁴⁾ und vorhergehende Mitteilungen.

²⁰⁾ C. C. Price und E. Krebs, Org. Syntheses **23**, 65 (1943).

Tab. 4. Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung der Peroxide 1—12 (vgl. allgemeine Vorschrift)

Verbindung	Aussehen	Schmp.	Literaturwerte	Äquivv. O—O (jodometr.)	Ausb. g (%)	Bemerkung
1	Krist., hellgelb	72—73°	a)	0.99	9.6 (86)	Aus Petroläther (50—70°)
2	Krist., farblos	59—59.5°	59.5° 8a)	0.99	8.6 (82)	Aus Petroläther (50—70°), Rohprodukt hellbraun
3	Krist., farblos	37—39°	37—39° 8a)	1.00	7.2 (80)	—
4	Krist., hellgelb	102—103°	102—103° 21)	0.99	5.3 (47) ^{b)}	Aus Petroläther (50—70°)
5	Krist., farblos	49.5°	49.5° 8a)	1.00	9.4 (88)	—
6	Krist., farblos	53—54°	53—54° 8a)	1.00	9.1 (85)	Aus Petroläther (50—70°)
7	Krist., farblos	87—88°	a)	0.98	2.35 (23)	Aus Petroläther (50—70°), Rohprodukt stark unrein
8	Krist., farblos	30—31°	Öl ^{8a)}	1.00	7.7 (72)	Aus Äther/Petroläther (30—50°) bei —78°, Rohprodukt ölig
9	Krist., hellgelb	48°	a)	0.97	5.6 (46)	Aus Äther/Petroläther (30—50°) bei —78°. Bei +2° nur wenige Tage haltbar. Rohprodukt braun
10	Öl, hellgelb	(d_4^{20} 1.143) (n_D^{20} 1.5072)	Öl ^{8a)}	0.99	7.9 (82)	—
11	Krist., farblos	29°	a)	0.99	11.5 (72)	Aus Petroläther (50—70°) bei —78°, Krist. träge
12	Krist., farblos	46°	46—47° 9)	0.98	13.0 (68)	Aus Petroläther (50—70°) bei —78°

83 * a) Erstmals dargestellt. — b) Die geringere Ausbeute wird durch ungenügende Spaltung des Bis-[*p*-nitro-benzoyl]-peroxids infolge von dessen Schwerlöslichkeit verursacht.

21) Yu. A. Oľ'dekop und A. P. Eľ'miskii, Zh. org. Khim. 2, 1257 (1966), C. A. 66, 75 800 (1967).

b) *Induzierter Zerfall*: In einer ähnlichen Apparatur ließ man bei $60.0 \pm 0.1^\circ$ zu 10.0 mMol $(C_2H_5)_3SnH$ unter gutem Rühren rasch 5.0 mMol des Peroxids (**1–3**, **5–7**, **11**, **12**) in 15 ccm Benzol, annähernd temperiert, laufen. In geeigneten Zeitabständen, z. B. nach 1, 3, 5, 7, 10, 15 und 25 Min., zog man Proben zu je 3.00 ccm ab und gab sie rasch in einen Erlenmeyer-Kolben mit 2.0 ccm Dichloressigsäure. Nach derartiger Zerstörung noch vorhandenen Hydrids⁵⁾ ließ sich noch vorhandenes Peroxid ohne Störung jodometrisch bestimmen, wie oben erwähnt. Die ersten Meßpunkte zeigten meist wegen einer Inkubationszeit der Reaktion (auch wegen noch unvollständiger Temperierung) Abweichungen, so daß die Halbwertszeiten (Tab. 1) aus dem späteren Kurvenverlauf ermittelt wurden. Fehler ± 1 Min. bei Werten < 10 Min., ± 2 Min. bei Werten > 10 Min.

Stoffbilanzen des induzierten Zerfalls der Peroxide 1–3 und 5–12 (allgemeine Vorschrift, in Anlehnung an I. c.⁵⁾): Bei $60.0 \pm 0.1^\circ$ (Ölthermostat, magnet. Rühren) ließ man 15 mMol des Peroxids in 45 ccm Benzol innerhalb 2.5 Stdn. mittels Dosiertrichter zu 6.22 g (30.0 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$ in 15 ccm Benzol tropfen. Wenn das entstandene Gasvolumen in der angeschlossenen Bürette konstant blieb, zog man Lösungsmittel und überschüss. Hydrid bei 12–14 Torr in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle und bestimmte dort das Hydrid aus dem mittels *Dichloressigsäure* freiwerdenden H_2 -Volumen. Aus dem Rückstand (**1–3**, **5–7**) wurde $CH_3CO_2Sn(C_2H_5)_3$ bei 110–150°/12 Torr absublimiert (Auswaage); es hinterblieb $X-C_6H_4CO_2Sn(C_2H_5)_3$ (Auswaage), das durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde. Die Rückstände aus den Versuchen mit den Peroxiden **8–12** wurden nicht aufgearbeitet. Tab. 1 enthält die Mittelwerte aus meist 2–3 Parallelversuchen.

[445/68]