

#### 48. Über die thermische Zersetzung von Di-acyl-peroxyden

von H. Erlenmeyer und W. Schoenauer.

(15. II. 36.)

Angeregt durch die Arbeiten von *F. Fichter*<sup>1)</sup>, die zeigten, dass die Produkte, die bei der elektrochemischen *Kolbe*'schen Synthese auftreten, in ähnlicher Weise auch bei der thermischen Zersetzung von Di-acyl-peroxyden erhalten werden können, hatten wir uns seinerzeit mit dem Reaktionsmechanismus solcher pyrogenen Zersetzungen beschäftigt<sup>2)</sup>. Neuerdings wurden wir in einem andern Zusammenhang wieder auf diese Probleme geführt, wobei uns interessierte, ob eine Möglichkeit bestehe, durch Wahl der Zersetzungsbedingungen die Ausbeute an den verschiedenen Reaktionsprodukten wesentlich zu verändern.

Die Möglichkeit einer solchen Beeinflussung schien gegeben durch die Untersuchungen von *H. Wieland*<sup>3)</sup>, der die Zersetzungsprodukte von Di-benzoyl-peroxyd auf ihren Gehalt an Benzol untersuchte und keine Anzeichen für das Vorhandensein dieses Stoffes erhielt. Wir hatten früher in Arbeiten, die offenbar unbekannt blieben, die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd eingehend studiert und bei Zersetzungen unter gewöhnlichem Druck in den Reaktionsprodukten stets deutlich Benzol nachweisen können<sup>4)</sup>. Die von *Wieland*, *Schapiro* und *Metzger* angegebenen und von *O. Döbelstein* ausgeführten Zersetzungen von Di-benzoyl-peroxyd wurden im Hochvakuum vorgenommen<sup>5)</sup>. Es schien deshalb nicht ausgeschlossen, dass unter diesen Bedingungen die zu Benzol führende Folgereaktion vermieden werden kann.

Nach Wiederholung und Bestätigung unserer früheren Versuche bei gewöhnlichem Druck nahmen wir daher die Zersetzung gleichfalls in einer geschlossenen Apparatur im Hochvakuum von 0,05—0,1 mm vor. Für die Aufarbeitung wählten wir zwei verschiedene Wege. Bei mehreren Versuchen wurde nach beendeter Zersetzung das Zersetzungsgefäß durch Eintauchen in eine Kohlendioxyd-Aceton-Kältemischung abgekühlt und nach dem Ablassen der durch die Zersetzung gebildeten Gase der Zersetzungsrückstand unter Verwendung einer Kolonne der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei ging bei vorsichtig geleiteter Destillation in allen Versuchen mit den ersten Anteilen des Wassers eine Flüssigkeit über, die sich schon durch den Geruch als Benzol erkennen liess.

<sup>1)</sup> Zusammenfassung s. Bl. [5] **1**, 1585 (1934).

<sup>2)</sup> *Fichter* und *Erlenmeyer*, *Helv.* **9**, 144 (1926); *Erlenmeyer*, *Helv.* **8**, 792 (1925), **9**, 819 (1926), **10**, 620 (1927).

<sup>3)</sup> *A.* **513**, 93 (1934).

<sup>4)</sup> *Helv.* **9**, 151 (1926).

<sup>5)</sup> loc. cit. S. 98.

Beim zweiten Verfahren der Aufarbeitung wurde das Zeretzungsgefäß erwärmt, sodass vorhandenes Benzol vollständig in die Gasphase übergang. Die Gase wurden im langsamen Strom durch tiefgekühlte U-förmige Vorlagen geleitet; nachgespült wurde mit Stickstoff. Hierbei schied sich gleichfalls ein beim Auftauen nach Benzol riechendes Kondensat ab.

Aus 6,0 g Di-benzoyl-peroxyd wurden erhalten 0,4 g Benzol, was 10,3% der  $C_6H_5$ -Gruppen des Peroxyds entspricht. Aus 3,04 g (zweiter Versuch 3,0 g) Di-benzoyl-peroxyd vermischt mit 30 g Sand wurden 0,12 g (0,1 g) Benzol erhalten. Dies entspricht 6,1 (5,2)% der  $C_6H_5$ -Gruppen des Peroxyds. Durch Behandeln mit einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch wurde aus diesen Kondensaten m-Dinitrobenzol erhalten, Smp. 88°. Die früheren Versuche bei gewöhnlichem Druck hatten aus 12 g Di-benzoyl-peroxyd 1,8 g Benzol ergeben. Ein Vergleich dieser Versuche unter verschiedenen Bedingungen gibt die Antwort auf die eingangs erwähnte Frage.

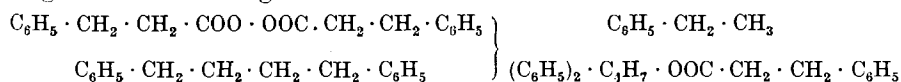
Da die theoretischen Erörterungen anderer Autoren<sup>1)</sup> über den Reaktionsmechanismus bei thermischen Zersetzungen von Peroxyden z. T. mit unseren Versuchen im Widerspruch stehen, möchten wir an dieser Stelle unsere Auffassungen an Hand unserer Erfahrungen darlegen.

Das von uns unter den verschiedensten normalen Versuchsbedingungen erhaltene Benzol würde nach der Auffassung von *Wieland*, *Schapiro* und *Metzger*<sup>2)</sup> als Beweis für das intermediäre Auftreten von freien Phenylradikalen anzusehen sein. Dazu können wir bemerken, dass wir schon seinerzeit darauf hingewiesen haben, dass Benzol bei höheren Temperaturen sich leicht aus Diphenyl durch Disproportionierung in einem Zweierstoss bildet<sup>3)</sup>



eine Reaktion, die sich sehr wohl als Sekundärreaktion des bei der Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd entstandenen Diphenyls abspielen kann und die keineswegs zur Annahme freier Phenylradikale als Reaktionsteilnehmer zwingt.

Nach unserer Auffassung hat sodann das Auftreten von Benzol aus Di-benzoyl-peroxyd seine Parallele im Auftreten von Äthylbenzol aus Di-hydrocinnamoyl-peroxyd, dessen Zersetzung die genannten Autoren<sup>4)</sup> eingehend studiert haben. *Wieland* erklärt das Auftreten des Äthylbenzols ohne die Annahme freier Radikale durch folgende Umsetzung:



Wir möchten aber auch hier glauben, dass eine Disproportionierung des entstandenen Di-phenyl-butans stattfand. Ein Ester, wie ihn die obige Gleichung verlangt, ist unseres Wissens noch bei

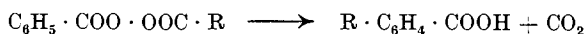
<sup>1)</sup> *Wieland* und *Rasuwajew*, A. **480**, 157 (1930); *J. Böeseken* und *P. H. Hermans*, A. **519**, 133 (1935).

<sup>2)</sup> A. **513**, 98 (1934).

<sup>3)</sup> *Helv.* **9**, 150 (1926).

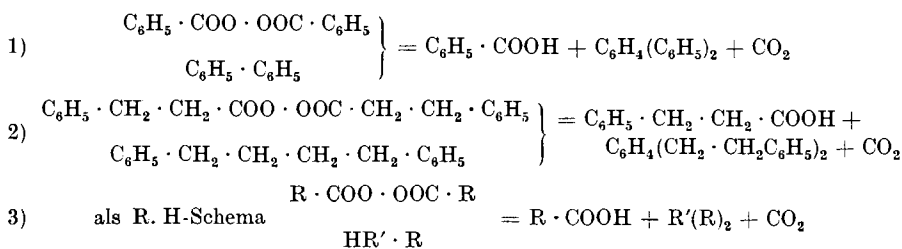
<sup>4)</sup> loc. cit. S. 99.

keiner Zersetzungsreaktion gefunden worden, wohl aber wurde die entsprechende Säure, z. B. als p-Phenyl-benzoesäure isoliert<sup>1)</sup>, und ihre Bildung wird von *Gelissen*<sup>2)</sup> und neuerdings von *Böeseke* und *Hermans*<sup>3)</sup> durch folgende Reaktion erklärt:



Dass der gewünschte Ester der obigen Gleichung im Falle des Di-hydrocinnamoyl-peroxyds nicht in einem der obigen Gleichung entsprechenden Umfang entstand, kann aus der Bilanz der Zersetzungsprodukte, die *Wieland* angibt, entnommen werden. Die entstandenen 0,165 Mol Äthylbenzol würden verlangen 0,495 Mol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen und 0,165 Mol  $\text{CO}_2$  in Form des Esters. In der Bilanz fehlen jedoch nur 0,3 Mol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen und 0,07 Mol  $\text{CO}_2$ . Wenn hingegen eine Disproportionierung des Diphenyl-butans stattgefunden hat, könnten die  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen des entsprechenden höheren Kohlenwasserstoffs z. T. in den 0,4 Mol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen, die in der Bilanz als nicht näher untersuchte höhere Kohlenwasserstoffe auftreten, enthalten sein.

Die Kohlenwasserstoffe vom Typus des  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>4)</sup>, deren Auftreten wir mit solchen Disproportionierungsreaktionen in Zusammenhang bringen, werden nun von *H. Gelissen* und *P. Hermans*<sup>5)</sup> für den Fall des Di-benzoyl-peroxyds und von *Wieland* für das Beispiel des Di-hydrocinnamoyl-peroxyds<sup>6)</sup> in Zusammenhang gebracht mit dem Auftreten der entsprechenden Acylsäuren:



Für diesen Zusammenhang und für die Herkunft dieser Acylsäuren hatten wir uns seinerzeit interessiert und kamen im Gegensatz zu den genannten Autoren zur Überzeugung, dass keine R. H-Reaktion als Quelle dieser Säuren anzunehmen ist. Als Stütze für diese Ansicht können wir folgende Experimente anführen: 1. Wenn Benzoesäure entsteht bei einer Umsetzung des primären Reaktionsproduktes Diphenyl mit unverändertem Peroxyd, so sollte bei zu-

<sup>1)</sup> B. 58, 478, 769 (1925).      <sup>2)</sup> loc. cit. S. 767.      <sup>3)</sup> loc. cit. S. 136.

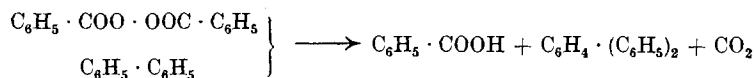
<sup>4)</sup> Zuerst nachgewiesen von *Fichter* und *Fritsch*, Helv. 6, 335 (1923).

<sup>5)</sup> B. 58, 288 (1925); B. 59, 662 (1926).

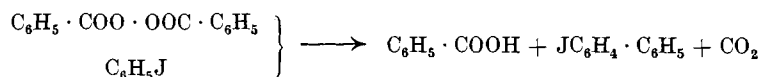
<sup>6)</sup> loc. cit. S. 96, wo allerdings dem K. W. die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2$  gegeben wird.

nehmender Verdünnung durch einen indifferenten festen Stoff die Reaktion erschwert werden. Wir fanden aber bei unseren Versuchen<sup>1)</sup>, in denen das Peroxyd in feinkörnigem Carborundum verteilt war, dass mit steigender Verdünnung die bei der Zersetzung auftretende Menge Benzoesäure zunimmt.

2. Der Reaktion nach dem R. H-Schema



entspräche eine Reaktion<sup>2)</sup>:

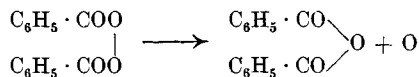


Wir fanden in einer quantitativen Untersuchung<sup>3)</sup> dieser Umsetzung, die als Folgereaktion bei der Zersetzung von Di-benzoylperoxyd in Gegenwart von Jod auftreten sollte, in 26 g Reaktionsprodukten:

2,8 g Diphenyl  
14,2 g Jodbenzol  
7,5 g Benzoesäure  
1,5 g bleiben unbekannt.

Nach dem R. H-Schema sollten den 7,5 g Benzoesäure nicht weniger als 17,2 g Joddiphenyl entsprechen, während im Versuch nur 1,5 g Substanz unbekannt blieben.

Diese beiden Versuche zeigen in unabhängiger Weise, dass Benzoesäure in solchen Zersetzungsreaktionen nicht in einer Folgereaktion unter Beteiligung der primären Reaktionsprodukte entsteht. Es lag daher nahe, als Quelle für die Benzoesäure und die entsprechenden Alcytsäuren eine primäre monomolekulare Umwandlungsreaktion der Peroxyde in die entsprechenden Säureanhydride anzunehmen<sup>4)</sup>:



Wie wir fanden, betätigt sich nicht nur der hierbei freiwerdende Sauerstoff, sondern auch der vorhandene Luftsauerstoff in oxydierenden Reaktionen<sup>5)</sup>, bei denen auch das Wasser für die Hydratisierung des Anhydrids entsteht. Bei Arbeiten in sauerstofffreier Atmosphäre treten entsprechend ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf.

Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Zweifel an der Gültigkeit des R. H-Schemas erstrecken sich nur auf die Zersetzungsreaktionen ohne Lösungsmittel. Für die Reaktionen mit Lösungs-

<sup>1)</sup> Helv. 10, 623 (1927).

<sup>2)</sup> Siehe *Reijnhart*, R. 46, 70 (1927).

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 625.

<sup>4)</sup> loc. cit. S. 622.

<sup>5)</sup> loc. cit. S. 625.

mittel darf auf Grund der zahlreichen Untersuchungen die Gültigkeit des R. H-Schemas als gesichert gelten<sup>1)</sup>. Um, im Gegensatz zur Ansicht von *H. Wieland* und *F. G. Fischer*, die freie Radikale annahmen<sup>2)</sup>, darzutun, dass auch in diesen Fällen keine das molekulare Kraftfeld verlassende, freien Radikale anzunehmen sind, haben wir selbst das Wesen dieser Reaktion seinerzeit mit den Worten beschrieben<sup>3)</sup>: „dass in einer Lösung nicht mehr die einfachen Molekel des Peroxyds zur Reaktion gelangen, sondern solvatisierte Molekel, wobei dann das Lösungsmittel ganz anders in die Reaktion der zum Zerfall angeregten Peroxydmolekel hineinspielt“. Diese Ansicht finden wir nunmehr auch bei *Wieland*<sup>4)</sup>:

„Der Zerfall des Peroxyds ist nicht das Primäre; er ergibt sich erst als Folge einer Reaktion von Peroxyd und Lösungsmittel. Deren Zusammenlagerung erhöht die Labilität der Peroxydbindung, und, wenn sie unter CO<sub>2</sub>-Entbindung zerreißt, nehmen die Bestandteile des eingelagerten Lösungsmittels alsbald die freiwerdenden Bindungen auf. Zur Bildung freier Radikale kommt es dabei nicht“<sup>5)</sup>.

Die vorliegenden Erfahrungen lassen sich demnach dahingehend zusammenfassen, dass keines der bei thermischen Zersetzungen von Peroxyden auftretenden Produkte zur Annahme eines Reaktionsmechanismus zwingt, bei dem freie Radikale eine Rolle spielen, eine Aussage, die sich nach unserer Ansicht ebenso auf die bei der elektrochemischen *Kolbe*'schen Synthese bekannt gewordenen Tatsachen anwenden lässt.

Anstalt für anorganische Chemie, Basel.

---

<sup>1)</sup> Insbesondere durch die Arbeiten von *Böeseken*, *Gelissen* und *Hermans*. Literatur siehe A. 519, 133 (1935).

<sup>2)</sup> A. 446, 61 (1925). Die Autoren schrieben damals: „... der Zerfall der Di-acylperoxyde ist, worauf wir nicht näher eingehen wollen, ohne Zweifel die Folge ihrer Dissoziation in freie Acyloxyradikale“ und „... haben am Di-benzoylperoxyd gezeigt, dass seine Zerfallsprodukte mit wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln nach Art von Radikalen sich umsetzen.“

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 622.

<sup>4)</sup> A. 480, 160 (1930).

<sup>5)</sup> Ob die von *Böeseken* und *Hermans* neuerdings vertretene Auffassung, A. 519, 133 (1935), einer Reaktion des Peroxyds mit dem Lösungsmittel sich von der einfachen Annahme solvatisierter Molekel experimentell unterscheiden lässt, bleibt abzuwarten.