

Reaktionen mit tert.-Butoxyradikalen. III¹⁾**Dehydrodimerisierungen mit Di-tert.-butylperoxid**

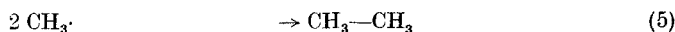
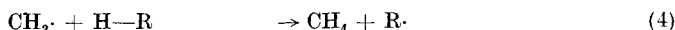
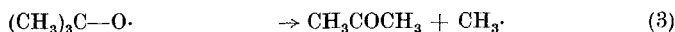
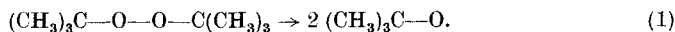
Von K. SCHWETLICK, J. JENTZSCH, R. KARL und D. WOLTER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid in Lösung entstehenden Methyl- und tert.-Butoxyradikale reagieren mit dem Lösungsmittel unter Wasserstoffabspaltung. Die resultierenden Lösungsmittelradikale kombinieren. Auf diese Weise lassen sich aus tertiären Aminen substituierte Äthylendiamine, aus primären und sekundären Alkoholen 1,2-Glykole, aus Äthern 1,2-Glykoläther, aus Ketonen 1,4-Diketone, aus Carbonsäuren (substituierte) Bernsteinsäureanhydride, aus Nitrilen substituierte Bernsteinsäuredinitrile und aus Halogenalkanen (substituierte) 1,2-Dihalogenäthane darstellen.

Bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid (DTBP) in einem Lösungsmittel RH laufen folgende Reaktionen ab²⁾:



Die durch H-Abspaltung aus dem Lösungsmittel nach Gl. (2) und (4) gebildeten Radikale dimerisieren, disproportionieren, zerfallen, lagern sich um oder werden an ungesättigte Verbindungen addiert. Die Dimerisierung erfolgt im allgemeinen immer und stellt bei geeigneter Konstitution der Radikale R sogar deren Hauptreaktion dar:



¹⁾ II. Mitt.: J. prakt. Chem. **22**, 125 (1963).

²⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1336 (1948).

Das präparativ interessante Ergebnis der Reaktion von DTBP in Lösung ist also die Überführung des Lösungsmittels in sein Dehydrodimeres:



Die Umsetzung läßt sich auf eine Vielzahl von Verbindungsklassen anwenden. In der Literatur sind bereits beschrieben: die Dehydrodimerisierung von Kohlenwasserstoffen³⁾, die Bildung von 1,4-Diketonen aus Ketonen am Beispiel der Reaktionen des Methyläthylketons und Cyclohexanons⁴⁾ und die Darstellung substituierter 1,2-Diphenyläthane aus kern- und α -substituierten Toluolen⁵⁾. Auf die Komplikationen, die bei der Umsetzung von Benzyläthern und Benzylaminen mit DTBP entstehen, wurde hingewiesen⁶⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität von tert.-Butoxyradikalen fanden wir, daß sich auch rein aliphatische und weitere araliphatische Verbindungen mit DTBP dehydrodimerisieren lassen. Aus Carbonsäuren entstehen so (α,β -disubstituierte) Bernsteinsäureanhydride, aus Nitrilen substituierte Bernsteinsäuredinitrile, aus Halogenverbindungen (substituierte) 1,2-Dihalogenäthane. Im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion mit Diacetylperoxid, die besonders von KHARASCH und Mitarbeitern näher untersucht wurde⁷⁾, sind der Umsetzung auch tertiäre Amine⁸⁾, primäre und sekundäre Alkohole⁹⁾ und Äther zugänglich, die substituierte Äthylendiamine, 1,2-Glykole bzw. 1,2-Glykoläther ergeben. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die präparative Durchführung der Reaktion gestaltet sich äußerst einfach: eine Lösung von DTBP in der betreffenden Verbindung RH wird 24 Stunden unter Rückfluß oder im Autoklaven auf 135 °C erhitzt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert. Die Zersetzung des Peroxids kann auch durch UV-Bestrahlung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden.

³⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 88 (1948); E. H. FARMER u. C. G. MOORE, J. chem. Soc. (London) **1951**, 131, 142.

⁴⁾ C. G. MOORE, J. chem. Soc. (London) **1951**, 236.

⁵⁾ R. L. HUANG u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1953**, 160; **1954**, 2570; **1955**, 4229; **1958**, 891; K. M. JOHNSTON u. G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. (London) **1960**, 1168.

⁶⁾ R. L. HUANG u. S. S. SI-HOE, Proc. chem. Soc. (London) **1957**, 354; R. L. HUANG, J. chem. Soc. (London) **1959**, 1816.

⁷⁾ Übersicht siehe: C. WALLING, Free Radicals in Solution, S. 493–494, New York 1957.

⁸⁾ S. a. J. H. RALEY u. F. H. RUST (Shell Dev.), Amer. P. 2537857 (1948); Chem. Zbl. **1952**, 5331; H. B. HENBEST u. R. PATTON, J. chem. Soc. (London) **1960**, 3557.

⁹⁾ K. SCHWETLICK, W. GEYER u. H. HARTMANN, Angew. Chem. **72**, 779 (1960).

Tabelle 1. Dehydrodimerisationen mit Di-tert.-butylperoxid

Produkt	Ausgangsprodukt	DTBP (Mol.%)	Temp. *) (°C)	Zeit (h)	Ausbeute **) (%)
N, N, N', N'-Tetramethyl- äthylendiamin	Trimethylamin	4,8	135	22	60
2,3-Bis-diäthylaminobutan	Triäthylamin	4,8	135	22	25
		4,8	photo	7	26
2,3-Diäthoxybutan	Diäthyläther	4,8	135	22	46
Acetonylacetone	Aceton	4,8	135	22	30
4,5-Dimethyloctan- dion-3,6***)		3,0	135	24	25 (racem 22 (meso)
4-Methylnonandion-3,7***)					6
1,2-Dibenzoyläthan	Acetophenon	3,2	135	18	1,8
1,6-Diphenylhexandion-2,5	Phenylacetone	3,2	140	16	33 meso 16 racem
Bersteinsäureanhydrid	Essigsäure	2,4	117	117	12
		3,2	130	29	22
Dimethylbernsteinsäure- anhydrid	Propionsäure	2,5	Rückfl.	24	27 racem 3,5 meso
Dimethylbernsteinsäure- dinitril	Propionitril	4,9	135	24	23
Diphenylbernsteinsäure- dinitril	Benzylcyanid	3,2	140	18	58 meso 15 racem
1,1,2,2-Tetrachloräthan	Methylenchlorid	4,8	photo	7	20
Hexachloräthan	Chloroform	4,8	photo	6	10
1,2-Diphenyl-1,2-dichlor- äthan	Benzylchlorid	3,2	140	15	33 meso 9 racem
1,2-Diphenyltetrachlor- äthan	Benzalchlorid	3,2	140	18	46
1,2-Diphenyläthan	Toluol	2,4	110	105	46
Dicyclohexyl	Cyclohexan	9,1	photo	2	42

*) photo = Photolyse bei Zimmertemperatur.

**) Bezogen auf eingesetztes DTBP.

***) Nach Versuchen von R. SPITZ (Diplomarbeit, TU Dresden 1964).

Die Ausbeuten an Dihydrodimeren hängen einmal von der Reaktivität der Verbindungen gegenüber Methyl- und tert.-Butoxyradikalen, zum anderen von der Tendenz der Radikale R zur Dimerisation ab. Zunehmende α -Substitution durch Alkyl- und Phenylgruppen steigert die Reaktivität sowohl gegenüber Methyl-¹⁰⁾ als auch tert.-Butoxyradikalen¹¹⁾. Dagegen ist

¹⁰⁾ F. G. EDWARDS u. F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1265 (1950); J. A. MEYER, V. STANNETT u. M. SZWARZ, J. Amer. chem. Soc. **83**, 25 (1961); J. W. BERESIN u. O. DOBISCH, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **144**, 374 (1962).

¹¹⁾ A. L. WILLIAMS, E. A. OBERRIGHT u. J. W. BROOKS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1190 (1956); J. H. T. BROOK, Trans. Faraday Soc. **53**, 327 (1957).

der Einfluß polarer Substituenten auf die Reaktivität aliphatischer und ar-aliphatischer Verbindungen in Lösung nur bei der Reaktion mit tert.-Butoxyradikalen untersucht, die durch Elektronendonatorsubstituenten erleichtert und durch starke Elektronenakzeptoren erschwert wird¹²⁾.

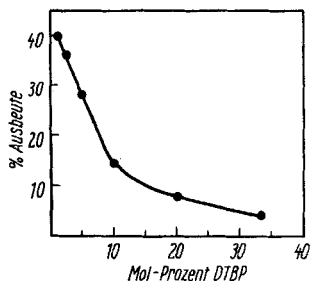


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Acetonylacetone von der Konzentration des Di-tert.-butylperoxids (Acetonylacetone gaschromatographisch bestimmt)

Die auf eingesetztes DTBP bezogenen Ausbeuten an Dehydrodimeren nehmen mit zunehmender Konzentration des Peroxids ab (s. Abb. 1). Dennoch wird man nicht allzu verdünnte Lösungen umsetzen (5–20 Mol-% DTBP), vor allem wenn die zu dehydrodimerisierende Verbindung nur schwer zugänglich ist. Aus weniger verdünnten Lösungen entstehen beträchtliche Mengen Dehydrotrimere und höher kondensierte Verbindungen als Nebenprodukte.

Die Darstellung von Bernsteinäuredinitril aus Acetonitril gelang nicht. Die Reaktionen mit den niedrig siedenden Halogenalkanen ließen sich im Autoklaven nicht durchführen, da das Autoklavenmaterial angegriffen wurde. In diesen Fällen zersetzt man das Peroxid photolytisch bei Zimmertemperatur.

Die Darstellung von Bernsteinäuredinitril aus Acetonitril gelang nicht. Die Reaktionen mit den niedrig siedenden Halogenalkanen ließen sich im Autoklaven nicht durchführen, da das Autoklavenmaterial angegriffen wurde. In diesen Fällen zersetzt man das Peroxid photolytisch bei Zimmertemperatur.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Dehydrodimerisierungen mit Di-tert.-butylperoxid

Eine Lösung von 0,1 Mol DTBP in 1–2 Mol der zu dehydrodimerisierenden Verbindung wird

a) 24 Stunden unter Rückfluß oder im Autoklaven¹³⁾ auf 135 °C erhitzt oder

b) 7 Stunden mit einer Quecksilberdampf Lampe HQV 120 (VEB Berliner Glühlampenwerk), die in einem Quarzrohr in die Lösung eintaucht, unter Kühlung mit fließendem Wasser bestrahlt.

Danach wird das gebildete Aceton und tert.-Butanol und das überschüssige Lösungsmittel nach Möglichkeit im Vakuum abgedampft und der Rückstand fraktioniert und/oder umkristallisiert.

Beispiele. Ausgangsprodukte, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten siehe Tab. 1. Von allen Verbindungen wurden Elementaranalysen angefertigt, deren Ergebnisse mit den berechneten Werten übereinstimmten. Alle Temperaturangaben sind korrigiert.

¹²⁾ K. M. JOHNSTON u. H. G. WILLIAMS, J. chem. Soc. (London) 1960, 1446; C. WALLING u. B. B. JACKNOW, J. Amer. chem. Soc. 82, 6113 (1960); K. SCHWETLICK, J. JENTZSCH u. R. KARL, J. prakt. Chem. 22, 113 (1963).

¹³⁾ Der Autoklav soll tunlichst frei von Schwermetallsalzen und Katalysatorresten sein.

N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin. Das Trimethylamin wird verflüssigt in den gekühlten Autoklaven eingesetzt. Nach dem Erhitzen der Lösung destilliert man das überschüssige Trimethylamin direkt aus dem Autoklaven ab: Da das Tetramethyläthylendiamin mit dem entstandenen tert.-Butanol ein azeotropes Gemisch bildet, ist seine destillative Abtrennung nicht möglich. Man säuert daher den nach dem Abdampfen des Trimethylamins erhaltenen Rückstand mit Salzsäure an und dampft die Lösung auf dem Wasserbad im Vakuum ein. Das Hydrochlorid wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Die Ätherauszüge trocknet man über Kaliumhydroxid, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand. Kp.₇₆₀ 122°C. Pikrat F. 258° (Zers.).

2,3-Bis-diäthylamino-butan. Kp.₁₅ 93–95°, n_D²⁰ 1,4440. Wahrscheinlich Gemisch von meso-Verbindung und Racemat. Beim Umkristallisieren des Rohpikrates erhält man das Dipikrat der meso-Form, F. 176–178°¹⁴).

2,3-Diäthoxybutan. Kp.₇₄₇ 138–140°, n_D²⁵ 1,3960. Wahrscheinlich Gemisch von meso- und racem. Form.

Acetylaceton. Kp.₁₄ 76–80°, n_D²⁰ 1,4252. Oxim F. 137–139°, Semicarbazon. F. 218–220°.

4,5-Dimethyloctandion-3,6. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Diäthylketons erhaltene Rückstand wird im Vakuum mit einer wirksamen Kolonne, z. B. einer 1m-Drehbandkolonne, fraktioniert. Man erhält drei Fraktionen:

- I. Kp.₁₅ 96°, n_D²⁰ 1,4360: wahrscheinlich racem. 4,5-Dimethyloctandion-3,6
- II. Kp.₁₅ 103°, n_D²⁰ 1,4390: wahrscheinlich meso-4,5-Dimethyloctandion-3,6
- III. Kp.₁₅ 116°, n_D²⁰ 1,4420: 4-Methylnonandion-3,7. Semicarbazon F. 159–161°.

Die Verbindung II lagert sich beim Kochen mit verd. K₂CO₃-Lösung in die isomere Substanz I um. Sowohl Fraktion I als auch Fraktion II geben mit p-Nitroanilin in Äthanol in Gegenwart von wenig Salzsäure N-p-Nitrophenyl-2,5-diäthyl-3,4-dimethylpyrrol, F. 131–133° (verd. Alkohol), mit Semicarbazid-Hydrochlorid in Alkohol N-Ureido-2,5-diäthyl-3,4-dimethylpyrrol, F. 184° (verd. Alkohol).

Die Umsetzung von Diäthylketon mit Bleidioxid nach A. WOLF (D.B.P. 876 237, Chem. Zbl. 1953, 5106) liefert ebenfalls ein Gemisch der drei oben genannten isomeren Diketone.

1,2-Dibenzoyläthan. Kp._{0,1} 160–175°, F. 144° (Äthanol.)

1,6-Diphenylhexandion-2,5. Nach Beendigung der Reaktion wird das unumgesetzte Phenylaceton im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit einer Mischung von 100 ml Methanol und 100 ml Äthanol, saugt die unlöslichen Kristalle ab und kristallisiert sie aus Methanol/Äthanol (2:1) um. F. 201°, übereinstimmend mit dem von KHARASCH und Mitarb.¹⁵ für die meso-Verbindung angegebenen Schmelzpunkt. Das methanolisch-äthanolische Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 134–135° ist gleich dem von KHARASCH und Mitarb. für das Racemat mitgeteilten Wert.

meso-Form und Racemat ergaben mit Anilin in Eisessig 1,3,4-Triphenyl-2,5-dimethylpyrrol F. 134–135° (Äthanol).

Bernsteinsäureanhydrid. F. 118–120 durch Sublimation.

2,3-Dimethylbernsteinsäureanhydrid. Die Fraktion vom Kp.₁₄ 104–138° (51 g) wird aus Hexan umkristallisiert; F. 84–86°, übereinstimmend mit dem von LINSTEAD und WHALLEY¹⁶ für das DL-2,3-Dimethylbernsteinsäureanhydrid angegebenen Schmelzpunkt. Ein Teil der Fraktion ist in Hexan unlöslich. Man erhält daraus durch Umkristalli-

¹⁴) G. A. SWAN, P. S. TIMMONS u. D. WRIGHT, J. chem. Soc. (London) 1959, 9.

¹⁵) M. S. KHARASCH, H. C. MCBAY u. W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. 70, 1269 (1948).

¹⁶) R. R. LINSTEAD u. M. WHALLEY, J. chem. Soc. (London) 1954, 3722.

sieren aus Wasser weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 194–195°. Von LINSTED und WHALLEY wird für die meso-2,3-Dimethylbernsteinsäure der gleiche Wert angegeben.

DL-Dimethylbernsteinsäureanhydrid ergibt bei der Verseifung mit Wasser DL-2,3-Dimethylbernsteinsäure F. 125–127° (Zers.) (Benzol).

2,3-Dimethylbernsteinsäuredinitril. Kp.₂₀ 118–125°, F. 42–43° (Wasser). LINSTED und WHALLEY¹⁶⁾ geben für das Gemisch von Racemat und meso-Verbindung einen Schmelzpunkt von 43–44° an.

2,3-Diphenylbernsteinsäuredinitril. Den nach Abdestillieren des unumgesetzten Benzylcyanids erhaltenen Rückstand versetzt man mit Äthanol und saugt die unlöslichen Kristalle ab: F. 239–240° (Eisessig), was nach CHALANAY und KNOEVENAGEL¹⁷⁾ der meso-Verbindung entspricht. Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, F. 160° (Racemat).

1,1,2,2-Tetrachloräthan. Kp.₇₆₀ 145–147°.

Hexachloräthan. Kp.₇₆₀ 184–185°, F. 187°.

1,2-Diphenyl-1,2-dichloräthan. Den nach dem Abdestillieren des unumgesetzten Benzylchlorids erhaltenen Rückstand versetzt man mit Toluol und saugt die unlöslichen Kristalle ab: F. 192–193° (Äthanol). Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von ZINCKE¹⁸⁾ für die meso-Verbindung angegebenen überein. Das Filtrat wird eingeeengt und aus Ligroin umkristallisiert: F. 92–94° (Racemat).

1,2-Diphenyl-tetrachloräthan (Tolantetrachlorid). F. 162° (Benzol).

1,2-Diphenyläthan (Dibenzyl). Kp.₁₂ 142°. F. 52° (Äthanol.)

Dicyclohexyl. Kp.₁₀ 98°, n_D²⁰ 1,4814.

¹⁷⁾ L. CHALANAY u. E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 289 (1892).

¹⁸⁾ T. ZINCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 999 (1877).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1963.