

ÜBER DIE BILDUNG VON BENZIL, P-BENZOYL-BENZALDEHYD SOWIE
MONO- UND DIMETHYLBENZAMID ALS NEBENPRODUKTE DER AUTOXYDATION
VON BENZALDEHYD IN GEGENWART VON DIMETHYLAMMONIUMCHLORID

Kurt Bühler

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 21 August 1968; received in UK for publication 26 August 1968)

W.A. Waters und Mitarbeiter (1) berichteten über die Bildung von Benzil bei der Photolyse von reinem Azodibenzoyl oder Lösungen in Benzol und Cumol.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Autoxydation von Aldehyden in Gegenwart von Halogenidionen wurde beobachtet (2), dass bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Dimethylammoniumchlorid als Nebenprodukte Benzil, p-Benzoylbenzaldehyd sowie Mono- und Dimethylbenzamid entstehen. Autoxydiert man Benzaldehyd mit einem Gehalt von 3% Dimethylammoniumchlorid bei 80° (4 Stdn.), so erhält man nach Abtrennung der als Hauptprodukt entstandenen Benzoesäure und des nicht umgesetzten Benzaldehyds 2% eines dunklen Öles (bezogen auf Benzaldehyd), welches aus 65% Benzil, 10% p-Benzoylbenzaldehyd und 25% eines Gemisches von N-Monomethylbenzamid und N,N-Dimethylbenzamid besteht. Als Oxydationsprodukte des Dimethylammoniumchlorids wurden Cl₂, HCl, CO und CO₂ nachgewiesen.

Als Nebenprodukte der Autoxydation von Benzaldehyd werden in der Literatur Phenol (3,4), α,α'-Dibenzoyloxy-stilben (5) und Benzoin (6) genannt. Auf Grund eigener Untersuchungen beträgt der Phenolgehalt einer bei 80° bis zum Auskristallisieren von Benzoesäure autoxydierten Benzaldehydprobe ca. 0,4%; die Konzentration der übrigen Nebenprodukte liegt unter 0,05%. Das jetzt beobachtete Auftreten von Benzil, p-Benzoylbenzaldehyd und der Methyl-

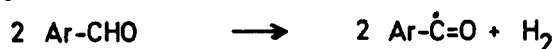
derivate des Benzamids ist mithin auf den Zusatz von Dimethylammoniumchlorid zurückzuführen.

Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich durch die folgenden Reaktionen erklären:

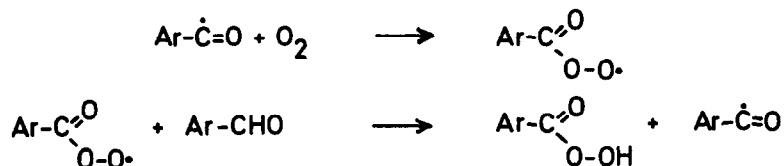
a.) Bildung von Benzil und p-Benzoylbenzaldehyd

(Ar = Phenyl)

Bei der Autoxydation des Benzaldehyds entstehen in einer Startreaktion Benzoylradikale (7):



Diese Benzoylradikale treten nun in die Reaktionskette ein:



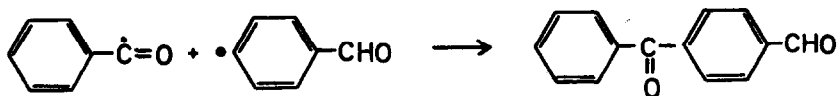
Führt man die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Dimethylammoniumchlorid durch, so dimerisiert sich ein Teil der Benzoylradikale zu Benzil:



Ein anderer Teil wirkt dehydrierend auf den Benzolkern der Benzaldehydmoleküle:



Die entstehenden Radikale reagieren nun mit weiteren Benzoylradikalen zu p-Benzoylbenzaldehyd:



b.) Bildung von N-Monomethylbenzamid und N,N-Dimethylbenzamid

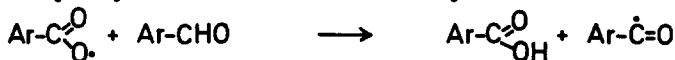
Als Primärprodukt der Autoxydation des Benzaldehyds entsteht Benzopersäure(8):



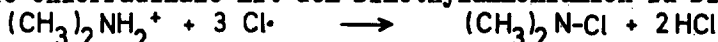
Dieses Acylhydroperoxyd zerfällt analog dem Tetralinhydroperoxyd (9,10) unter Bildung von Benzoyloxy- und Chlorradikalen:



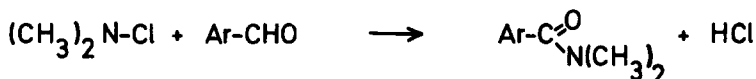
Während die Benzoyloxyradikale mit Benzaldehyd Benzoesäure ergeben



reagieren die Chlorradikale mit dem Dimethylammonium zu Dimethylchloramin:

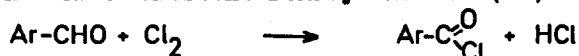


Dieses Dimethylchloramin reagiert mit Benzaldehyd, wie in einem Kontrollversuch gezeigt wurde, zu einem Gemisch aus N-Monomethylbenzamid und N,N-Dimethylbenzamid:

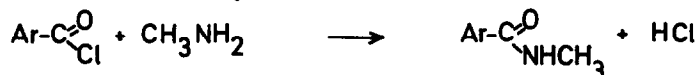


Die Bildung von N-Monomethylbenzamid wird durch die folgenden Reaktionen erklärt:

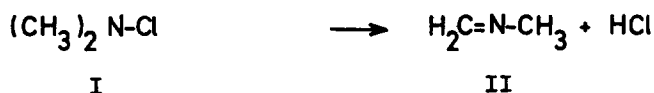
Aus Benzaldehyd und Chlor entsteht Benzoylchlorid (11) :



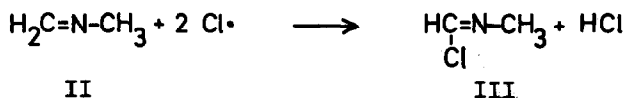
Wie wir später berichten werden, haben wir Benzoylchlorid als Nebenprodukt der durch Dibutylammoniumchlorid gehemmten Autoxydation des Benzaldehyds nachgewiesen (2). Das Benzoylchlorid reagiert mit dem nach c.) gebildeten Monomethylamin zu N-Monomethylbenzamid:

c.) Bildung von Cl_2 , HCl, CO und CO_2

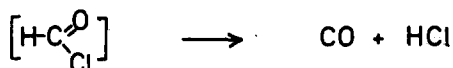
Durch Abspaltung von HCl, wie sie von G.F.Wright beim Zerfall des Dibutylchloramins festgestellt wurde (12), entsteht aus dem Dimethylchloramin(I) zum Teil die Schiff'sche Base (II):



II wird durch Chlorradikale zu III chloriert, welches durch Wasser zu Monomethylamin und dem unbeständigen Formylchlorid hydrolysiert wird:



Das nur intermediär auftretende Formylchlorid zerfällt in CO und Cl , von dem ein Teil während der Autoxydation des Benzaldehyds zu CO_2 oxidiert wird,



LITERATUR

- 1) D. Mackay, U. F. Marx und W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1964, 4793
- 2) H. Bredereck und K. Bühler, unveröffentlicht
- 3) P. A. A. van der Beek, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 299 (1928)
- 4) M. F. R. Mulcahy und I. C. Watt, Australian J. Chem. 8, 564 (1955)
- 5) A. H. Turner und W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1956, 879
- 6) H. Jockusch, Chemiker-Ztg. 80, 241 (1956)
- 7) G. Wittig, Angew. Chem. A 60, 171 (1948)
- 8) A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1569 (1900)
- 9) H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke und G. Demetriades, Angew. Chem. A 71, 340 (1959)
- 10) Dissertation G. Demetriades, T. H. Stuttgart 1960
- 11) J. v. Liebig und F. Wöhler, Annalen der Pharmazie 3, 263 (1832)
- 12) G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 70, 1959 (1948)