

Beschreibung der Versuche

Zu einem gemessenen Volumen einer verdünnten Kaliumthiocyanat-Lösung gab man in einem 250 ccm fassenden Gefäß mit Glasstöpsel eine bestimmte Menge Jodlösung im Überschuß und 40–50 ccm Borax-Borsäure-Puffer. Letzterer war nach R. M. Chapin⁶⁾ durch Auflösung von 8 g reinem Borax und 4 g reiner Borsäure in 100 ccm Wasser bereitet worden. Zur Vermeidung von Jodverlusten stellte man das Gefäß in eiskühles Wasser. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde das überschüssige Jod mit Hilfe von Stärke mit 0.1 n Natriumarsenit titriert. Die Differenz zwischen dem Titrationswert der gesamten vorgelegten Jodlösung und dem Titrationswert bei der Rücktitration entspricht den für die Oxydation des Thiocyanats nach Gl. (1) verbrauchten Jodmengen. Dementsprechend ist $1 \text{ KCNS} = 4 \text{ J} = 2 \text{ As}_2\text{O}_3$ (vergl. Gl. 2), oder 1 ccm 0.1 n Natriumarsenit entspricht 0.0012147 g KCNS.

90. Stefan Goldschmidt und Karl Dachs: Elektrolyse organischer Säuren und Zerfall von Peroxyden, IV. Mitteil.¹⁾: Die thermische Zersetzung symmetrischer und unsymmetrischer Peroxyde von Dicarbonsäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 15. Januar 1955)

Die thermische Zersetzung von Bis- $[\beta\text{-carbomethoxy-propionyl}]$ -peroxyd in Essigsäure (A) und einer Reihe von gemischten Peroxyden des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CO}_2\text{R}$ (B) wurde untersucht. Als neuartige Reaktionsprodukte traten ω -Benzoyloxy-fettsäureester auf. Im Fall B war bei Durchführung der Zersetzung ohne Lösungsmittel die Bildung der benzoylierten ω -Oxy-fettsäureester Hauptreaktion (79–85% d.Th.). Die Spaltung eines gemischten Peroxydes (B, $n=4$) in Dimethylanilin führte infolge der großen Neigung des Lösungsmittels zur Dehydrierung in der Hauptsache zu Hydrierungsprodukten der bei der Spaltung entstehenden Primärradikale. In allen Fällen konnte die Entstehung der gefaßten Reaktionsprodukte durch Umsetzung der Primärradikale erklärt werden.

Vor einiger Zeit haben St. Goldschmidt, W. Leicher und H. Haas²⁾ in Analogie zur Elektrolyse fettsaurer Salze in wasserfreien Fettsäuren die thermische Zersetzung von Diacylperoxyden in denselben Lösungsmitteln untersucht. Durch Isolierung von Nebenprodukten gelang es, das reaktive Verhalten der in beiden Fällen primär entstehenden Acidyl- $(\text{R}\cdot\text{COO}\cdot)$ und Alkylradikale $(\text{R}\cdot)$ weitgehend zu klären. Es erschien uns interessant, auch das Verhalten von Radikalen zu studieren, die in der Paraffinkette noch einen Carboxyalkylrest enthalten.

Über die Darstellung und Zersetzung derartiger Peroxyde ist nur wenig bekannt. So haben H. Erlenmeyer und W. Schoenauer³⁾ Bis-[fumarsäure-methylester]-peroxyd in einer Metallbombe zersetzt und gelangten so zum *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester. L. Vanino und E. Thiele⁴⁾ erhielten aus den Dichloriden von Dicarbonsäuren

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 41, 351 [1919].

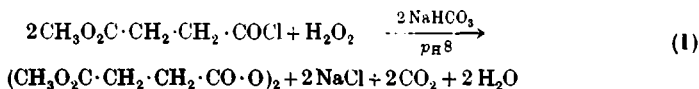
¹⁾ III. Mitteil.: St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 [1954].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 577, 153 [1952]. ³⁾ Helv. chim. Acta 20, 1008 [1937].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1724 [1896].

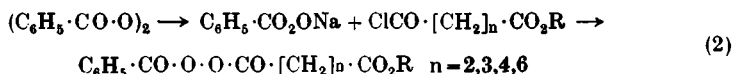
durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd hochmolekulare Peroxyde des Typs $[\cdot O \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot O]_n$. Ihr Zerfall wurde jedoch nicht untersucht. Das Peroxyd der Oxalsäure wurde in neuerer Zeit von N. A. Milas und C. Panagiotakos⁵⁾ erhalten.

Wir haben zunächst das Peroxyd des Bernsteinsäure-monomethylesters synthetisiert (1) und dann in wasserfreier Essigsäure zersetzt.



Im Gegensatz zu früheren Versuchen ist hier die Anwendung eines Natriumhydrogencarbonat-Puffers zur Einhaltung eines p_H von 8 erforderlich, da bei stärker alkalischer Reaktion durch Hydrolyse des Peroxyds Verluste auftreten.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeit haben wir eine homologe Reihe unsymmetrischer Peroxyde⁶⁾ synthetisiert und zersetzt. Auf Grund von Erwägungen, die später wiedergegeben werden, wählten wir als ersten Rest die Benzoylgruppe, als zweiten einen halbseitig veresterten Dicarbonsäurerest, dessen Methylengruppen zwischen 2 und 6 variiert wurden. Wir erhielten die gemischten Peroxyde durch Umsetzung von Perbenzoat mit den Halbesterechloriden der Dicarbonsäuren (Gl. (2)).



Thermische Zersetzung der Peroxyde Methodik

a) in Lösungsmitteln: Bei der Zersetzung des Bis- $[\beta$ -carbomethoxypropionyl]-peroxyds (I) haben wir uns der früher angewandten Methodik¹⁾ bedient, indem wir eine Lösung des Peroxyds in Eisessig in die auf die Zersetzungstemperatur erhitzte Essigsäure eintropfen ließen. Bei Verwendung von Dimethylanilin als Lösungsmittel war diese Methode wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Amins nicht durchführbar. Wir ließen hier daher das flüssige Peroxyd selbst in das auf die Zersetzungstemperatur erhitzte Amin eintropfen.

b) ohne Lösungsmittel: Diese Art der Zersetzung kam nur bei den flüssigen, gemischten Peroxyden zur Anwendung, deren Neigung zum explosiven Zerfall offenbar stark vermindert ist. Der Zerfall wurde durch Eintropfen in ein auf 100° geheiztes Glasrohr vorgenommen, wobei wir uns der S. 591 wiedergegebenen Apparatur bedienten.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 533 [1946].

⁶⁾ Benzoyl-acetyl-peroxyd wurde von H. Erlenmeyer (Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1959 [1894]) zuerst isoliert; Fr. Fichter u. H. Erlenmeyer (Helv. chim. Acta 9, 144 [1926]) haben es synthetisiert und seine thermische Zersetzung studiert (Reaktionsprodukte: Benzol, Toluol, Diphenyl, Äthan und Kohlendioxyd). In Patenten (Dtsch. Reichs-Pat. 540588, C. 1932 I, 3113; Engl. Pat. 339336, C. 1931 I, 1807) wird ferner die gemeinsame Umsetzung verschiedener Säurechloride mit Wasserstoffperoxyd erwähnt, ohne daß definierte Peroxyde dargestellt werden.

Reaktionsprodukte

Gase: Die von uns untersuchten Peroxyde lieferten als einziges gasförmiges Reaktionsprodukt Kohlendioxyd, dessen Menge davon abhing, ob man mit oder ohne Lösungsmittel zersetzte. So wurden aus Bis- $[\beta\text{-carbomethoxy-propionyl}]$ -peroxyd in Essigsäure 1.62 Moll. CO_2 , aus Benzoyl- $[\delta\text{-carbäthoxy-valeryl}]$ -peroxyd in Dimethylanilin nur 0.29 Moll. CO_2 je Mol. Peroxyd abgespalten, bei der Zersetzung der gemischten Peroxyde ohne Lösungsmittel 1.13–1.19 Moleküle.

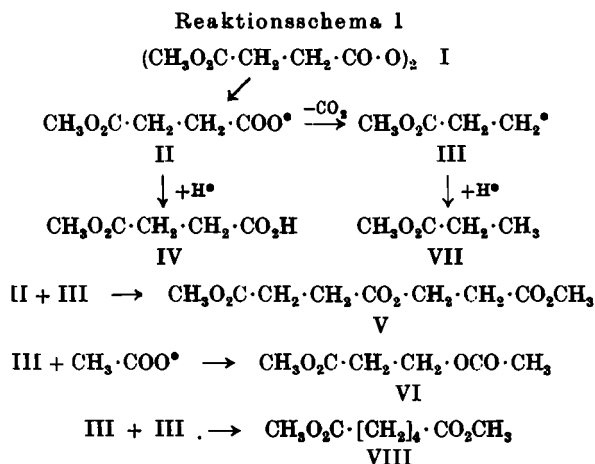
Nicht gasförmige Reaktionsprodukte: Diese stellten komplizierte, in der Hauptsache aus Estern bestehende Gemische dar, die bei Verwendung von Lösungsmitteln mit dem großen Überschuß derselben verdünnt waren. Stets wurden die Gemische in saure, neutrale (evtl. auch basische) Bestandteile zerlegt. Die Säuren wurden mit Diazomethan in ihre Ester übergeführt und an einer wirksamen Kolonne destilliert.

A. Bis- $[\beta\text{-carbomethoxy-propionyl}]$ -peroxyd (I)
in Essigsäure

Tafel I. Reaktionsprodukte Moll./Mol. Peroxyd⁷⁾

IV Bernsteinsäure-monomethylester	0.1
VII Propionsäure-methylester	0.32
VI β -Acetoxy-propionsäure-methylester	0.11
V Bernsteinsäure-methylester- $[\beta\text{-carbomethoxy-äthyl}]$ - ester	0.21
VIII Adipinsäure-dimethylester	0.25

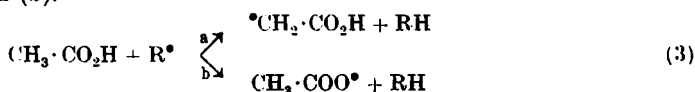
Die Entstehung aller aufgefundenen Reaktionsprodukte läßt sich aus dem folgenden Reaktionsschema I erklären.



Das Primärprodukt des Zerfalls von Bis- $[\beta\text{-carbomethoxy-propionyl}]$ -peroxyd (I) ist das Acidyl-Radikal (II), das teilweise unter Kohlendioxyd-

⁷⁾ Aus der Gesamtheit der Reaktionsprodukte errechnet sich eine Abspaltung von 1.14 Moll. CO_2 ; gefunden wurde 1.62. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Reaktionsprodukte präparativ sich nicht quantitativ erfassen lassen.

Abspaltung in das Alkylradikal (III) übergeht, durch dessen Dimerisierung der Adipinsäureester (VIII)⁸⁾ entsteht. Durch Vereinigung der Radikale II und III bildet sich der Bernsteinsäure-methylester- $[\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-ester (V, 21 Mol-%), der mengenmäßig gegenüber dem entsprechenden Reaktionsprodukt Propionsäure-äthylester beim Zerfall des Propionylperoxyds in Propionsäure (3 Mol-%) stark begünstigt ist. Die beiden Radikale II und III besitzen die Fähigkeit, das Lösungsmittel zu dehydrieren. Dadurch entsteht sowohl der Bernsteinsäure-monomethylester (IV) wie der Propionsäure-methylester (VII). Man könnte auch daran denken, daß VII durch Disproportionierung von III gebildet wird. Dann hätte aber als zweites Disproportionierungsprodukt die äquivalente Menge Acrylsäure auftreten müssen, die jedoch überhaupt nicht nachweisbar war. Der notwendige Wasserstoff muß daher der Essigsäure entstammen. Hierfür bestehen zwei Möglichkeiten (a) und (b).



Würde die Dehydrierung der Essigsäure gemäß (a) erfolgen, so müßte man als Reaktionsprodukte IV bzw. VII und eine substituierte Essigsäure $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ erwarten. Nach (b) sollten dagegen außer IV und VII Produkte auftreten, die den Acetoxyrest enthalten. In der Tat entsteht nur der β -Acetoxypropionsäure-methylester (VI). Man kann daher folgern, daß praktisch die Dehydrierung der Essigsäure nur am Carboxylwasserstoff erfolgt (b)⁹⁾.

B. Unsymmetrische Peroxyde ohne Lösungsmittel

Synthese von ω -Benzoyloxy-fettsäureestern

Die Entstehung erheblicher Mengen des Esters V (21 Mol-% = 44 % d.Th.) hat gezeigt, daß die beiden in nächster Nähe entstehenden Primärradikale (II, III) sich bevorzugt vereinigen (sogenannte Käfig-Reaktion). Damit schien die Möglichkeit gegeben, durch Zersetzung von Dicarbonsäureester-peroxyden zu Acylderivaten von ω -Oxy-carbonsäureestern zu gelangen.

Für die Art der beim thermischen Zerfall organischer Peroxyde gebildeten Reaktionsprodukte sind in starkem Maße Beständigkeit und Reaktivität der zwei Primärradikale verantwortlich. Wird die Vereinigung dieser beiden unter möglichst weitgehender Zurückdrängung von Nebenprodukten angestrebt, so erscheint es zweckmäßig, a) ohne Lösungsmittel zu arbeiten und b) jeweils nur kleine Mengen des Peroxyds in einem von den Reaktionsprodukten getrennten Raum zu zersetzen.

Symmetrische Peroxyde vom Typ I sind für die Bildung von ω -Acyloxy-carbonsäuren wenig geeignet. Einmal ist die relative Beständigkeit der

⁸⁾ Bei der Elektrolyse der Halbestere von Dicarbonsäuren entstehen z.Tl. analoge Produkte (A. Brown u. J. Walker, Liebigs Ann. Chem. **261**, 117 [1890]).

⁹⁾ Bei der Zersetzung von einfachen Acylperoxyden ist dagegen der Reaktionsverlauf (a) bevorzugt. Vergl. Goldschmidt u. Mitarbb. l. c.¹⁾

Tafel 2. Zersetzung gemischter Peroxyde ohne Lösungsmittel

Peroxyd		Reaktionsprodukte					
$\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (IX) $n =$	$\text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (XV) $n =$	$\frac{\text{w}}{\text{d. Th.}}$	Diphenyl- carbonsäure- (4)-äthylester (entrepr. XIX) $\frac{\text{w}}{\text{d. Th.}}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot$ $\cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (XIV) $n =$	$\frac{\text{w}}{\text{d. Th.}}$	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_{2n} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (XVI) $n =$	$\frac{\text{w}}{\text{d. Th.}}$
2	2	85	2.7	0	3	2	0.5
3	3	79	3.2	1	3.7	3	1.4
4	4	79	2.5	2	3.1	4	1.1
6	6	83	2.5	4	3.3	6	1.6
ferner stets Benzoesäure (1-2%)							

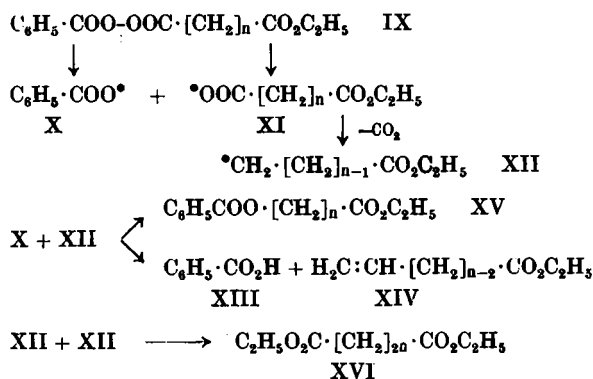
Radikale $\text{RO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_n\text{COO}^\bullet$ und $\text{RO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_{n-1}\cdot\text{CH}_2^\bullet$ zu verschieden, wie sich aus den verschiedenartigen Reaktionsprodukten auf S. 585 ergibt. Dann erscheint im Endprodukt maximal nur die Hälfte des eingesetzten Dicarbonsäureperoxyds als ω -Oxy-carbonsäure, während die andere Hälfte nach Verseifung als Dicarbonsäure zurückgewonnen wird. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man gemischte Peroxyde verwendet, deren eine Acylgruppe einer leichtzugänglichen Säure entstammt. Wir stellten deshalb gemischte Peroxyde mit einem Benzoylrest und einem Rest $\text{RO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CO}\cdot$ her und unterwarfen sie der thermischen Zersetzung ohne Lösungsmittel. Das Benzoylradikal als eine Komponente hielten wir für unseren Zweck besonders geeignet; denn Radikale, die das einsame Elektron in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem aromatischen System tragen, zeichnen sich durch besondere Stabilität aus¹⁰⁾. Ferner ist das zur Umsetzung benötigte Perbenzoat leicht zugänglich. Unsere Versuche haben diese Erwartung durchaus bestätigt, wie die Tafel 2 zeigt. Das Hauptprodukt der Zersetzung bildet in jedem Falle das Benzoylprodukt des ω -Oxy-fettsäureesters (XV) (79–85 % d.Th.), das durch Verseifung leicht in die ω -Oxy-fettsäure überzuführen ist. Deren Destillation liefert aus γ -Oxy-buttersäure und δ -Oxy-valeriansäure das entsprechende Lacton, die ω -Oxy-önanthsäure bleibt unverändert.

Für die Entstehung der in der Tafel 2 aufgeführten Reaktionsprodukte ergibt sich das Reaktionsschema 2 (s. S. 588).

¹⁰⁾ M. C. Ford u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1952, 2240.

Die unelastische Stoßreaktion von X mit XII führt zu den Hauptprodukten, den Benzoylverbindungen der ω -Oxy-fettsäureester (XV).

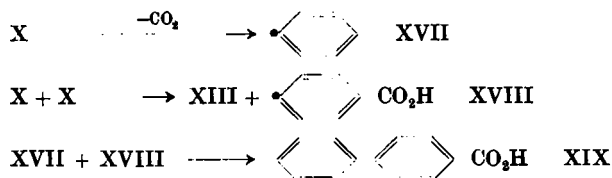
Reaktionsschema 2



Die gleichen Radikale reagieren jedoch in gewissem Umfang im elastischen Stoß unter Disproportionierung, wobei Benzoesäure (XIII) und der Vinylfettsäureester (XIV) gebildet werden. Dicarbonsäureester (XVI) verdanken der Dimerisierung des Radikals XII ihre Entstehung. Eine Disproportionierung des gleichen Radikals (XII) findet offenbar nicht statt, da sonst die den Vinylestern entsprechende Menge von gesättigten Fettsäureestern gleicher Gliederzahl hätte auftreten müssen, was nicht der Fall war.

Im Reaktionsschema 2 findet die als Nebenprodukt auftretende Diphenylcarbonsäure-(4) noch keine Erklärung. Ihre Bildung ist auf Sekundärreaktionen des Benzoxylradikals (X) zurückzuführen.

Reaktionsschema 3



Durch Radikalotropie zweier Benzoxylradikale (X) bildet sich also Benzoesäure neben dem Radikal XVIII, das sich mit dem gleichzeitig entstandenen Phenylradikal XVII zur Diphenyl-carbonsäure-(4) (XIX) vereinigt.

C. Benzoyl- $[\delta$ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX) in Dimethylanilin

Wir untersuchten die Zersetzung des unsymmetrischen Benzoyl- $[\delta$ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyds in Dimethylanilin, weil infolge der leichten Dehydrierbarkeit des Lösungsmittels ein anderer Reaktionsverlauf als bei Zersetzung ohne Lösungsmittel zu erwarten war.

Wie die Tafel 3 zeigt, tritt hier die Dehydrierung des Dimethylanilins unter Bildung von Tetramethylbenzidin (XXVI) vollkommen in den Vordergrund, entsprechend dem Auftreten der Hydrierungsprodukte XXV, XXIV und XIII der Radikale XXII, XXI und X. Deren Ausbeute beträgt insgesamt

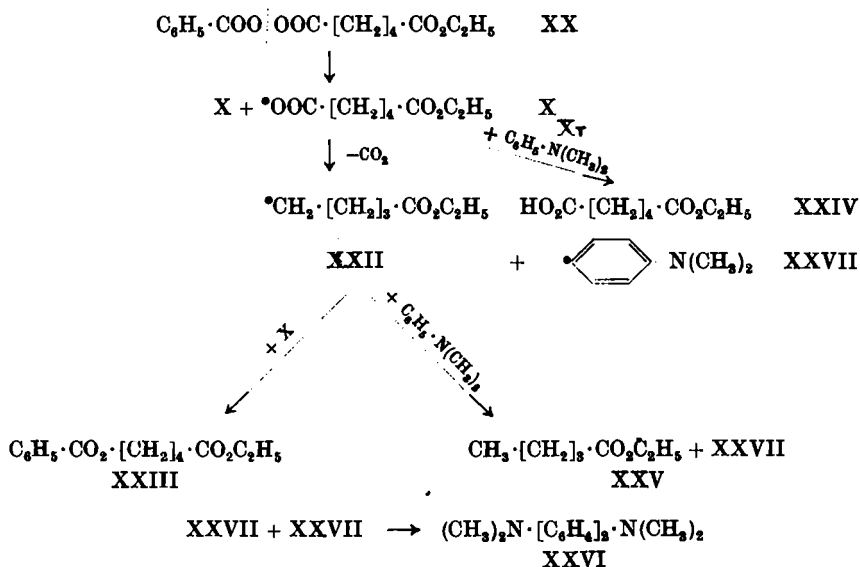
Tafel 3. Benzoyl-[δ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX) in Dimethylanilin

Reaktionsprodukte in Moll./Mol. Peroxyd

CO ₂	0.29
XXV Valeriansäure-äthylester	0.12
XXIV Adipinsäure-monoäthylester	0.46
XIII Benzoesäure	0.6
XXIII δ -Benzoyloxy-valeriansäure-äthylester	0.3
XXVI <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-benzidin	0.5

1,15 Moll. pro Mol. Peroxyd, während das entstandene Tetramethylbenzidin (0.5 Mol.) durch Dehydrierung von 2 Moll. Dimethylanilin entstanden ist. Reaktionsprodukte, die durch Vereinigung von Primärradikalen mit dem aus Dimethylanilin stammenden Radikal XXVII gebildet sind, lassen sich nicht

Reaktionsschema 4



fassen, vielmehr dimerisiert XXVII ausschließlich zu Tetramethylbenzidin (XXVI). Die sogenannte Käfig-Reaktion (Bildung von XXIII), die bei der Zersetzung ohne Lösungsmittel die Hauptreaktion bildet, tritt hier weitgehend zurück (0.3 Mol./Mol. Peroxyd). In Übereinstimmung damit beträgt die Kohlendioxyd-Abspaltung nur 0.29 Moleküle. Auch die auf Dimerisierung des Radikals XXII beruhende Bildung des langkettigen Dicarbonsäureesters fehlt

hier völlig. Dies bedeutet, daß die nicht in unmittelbarer Nähe von einander entstehenden Radikale in erster Linie das in beträchtlicher Menge vorhandene Dimethylanilin dehydrieren, bevor sie im Stoß zusammentreffen und sich vereinigen¹¹⁾.

Dem Fonds der Chemie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir aufrichtig für die Gewährung von Sachbeihilfen. Der Badischen Anilin- & Sodafabrik und insbesondere Hrn. Prof. Dr. Reppe sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Peroxyde

a) Bis-[β -carbomethoxy-propionyl]-peroxyd (I): In einem 2-l-Kolben werden 220 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd (1 Mol) unter kräftigem Rühren auf -5° gekühlt. Dann läßt man aus zwei Tropftrichtern 150 g Bernsteinsäure-methylesterchlorid¹²⁾ und die Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser so langsam gleichzeitig zutropfen, daß die Temperatur nicht über 0° steigt und der p_H -Wert der Reaktionsmischung bei 8 bleibt¹³⁾. Nach vollendeter Zugabe wird noch 1 Stde. weiter gerührt. Das Peroxyd, das sich im Verlauf der Reaktion als weißes Pulver abscheidet, wird mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Schließlich wird es i. Vak. über Schwefelsäure oder Diphosphorperoxyd getrocknet. Zers.-Temp. 77° unter lebhafter Gasentwicklung.

$C_{10}H_{14}O_8$ (262.2) Ber. C 45.80 H 5.38 Gef. C 45.40 H 5.28

Peroxydgehalt gef. 98.9% (nach V. R. Kokatnur und M. Jelling)¹⁴⁾

b) Benzoyl-[β -carbäthoxy-propionyl]-peroxyd (entspr. IX): 10 g Benzoylperoxyd werden in einem 1-l-Weithalskolben in 600 ccm absol. Äther gelöst. Man kühlt die Lösung auf -5° und läßt eine auf -2° gekühlte Lösung von 1.2 g Natrium in 100 ccm 96-proz. Alkohol unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 Min. hinzutropfen. Unter Fortsetzung des Rührens läßt man 70 ccm Eiswasser zulaufen und trennt dann in einem Scheidetrichter möglichst schnell die wäßrig-alkalische Schicht von der ätherischen, die den Benzoesäureester enthält. Die wäßr. Lösung wird noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, dann wird der Gehalt an Benzopersäure ermittelt (gef. 4.7 g = 94.4% d. Th.).

Inzwischen werden 70 ccm einer bei 15° gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf 0° gekühlt und hierzu 4 ccm Bernsteinsäure-methylesterchlorid (Mol.-Verh.: Benzopersäure:Chlorid = 1:1) gegeben. Dann wird die Lösung von Perbenzoat zugegossen und das Gemisch 10 Min. bei 0° geschüttelt, wobei sich klare Öltropfen abscheiden. Diese werden sofort in Äther aufgenommen. Der p_H -Wert soll nach Durchführung der Umsetzung bei etwa 8 liegen. Die ätherische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet; dann wird der Äther im schwachen Vak. unter Durchsaugen eines trocknen Luftstroms verdampft. Nach 1 Stde. ist das Peroxyd frei von Äther (Gewichtskonstanz!). Es stellt eine ölige Flüssigkeit von esterartigem Geruch dar, bei schnellem Erhitzen verpufft es; Zers.-Temp. $69-70^{\circ}$.

$C_{13}H_{14}O_8$ (266.2) Ber. C 58.64 H 5.30 Gef. C 58.45 H 5.28

Peroxydgehalt gef. 99.5% d. Th.

Die anderen unsymmetrischen Peroxyde wurden in analoger Weise dargestellt.

¹¹⁾ Außer den in Tafel 3 angeführten Reaktionsprodukten haben wir noch δ -[p-Dimethylamino-benzoyl]-valeriansäure (0.32 Mol.) isolieren können. Ihre Bildung ist aber nicht auf eine Radikalreaktion zurückzuführen, da gleichzeitig die äquivalente Menge Äthanol als Spaltstück auftritt. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

¹²⁾ M. L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 1046 [1903].

¹³⁾ Steigt der p_H -Wert über 8, so treten Peroxydverluste durch Hydrolyse auf.

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 1432 [1941].

c) Benzoyl- $[\gamma$ -carbäthoxy-buteryl]-peroxyd (entspr. IX): Aus äquivalenten Mengen Natriumperbenzoat und Glutarsäure-äthylester-chlorid¹³). Ausb. 92% d. Theorie. Ölige esterartig riechende Flüssigkeit, bei schnellem Erhitzen verpuffend. Zersp. 76–78°.

d) Benzoyl- $[\delta$ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX): Aus äquivalenten Mengen Perbenzoat und Adipinsäure-äthylester-chlorid¹⁵); farblose Flüssigkeit von leicht stechendem Geruch. Zersp. 83°. Ausb. 98% d. Theorie.

e) Benzoyl- $[\epsilon$ -carbäthoxy-caproyl]-peroxyd (entspr. IX): wie oben aus Perbenzoat und Korksäure-äthylester-chlorid; viscose Flüssigkeit von leicht stechendem Geruch; Zersp. 91°.

Korksäure-äthylester-chlorid: Durch 16stdg. Kochen von Korksäure mit absol. Alkohol (Mol.-Verh. 1:5) unter Einleiten von Chlorwasserstoff wurde der Diester hergestellt, der durch Destillation gereinigt wurde. Dieser wurde durch 24stdg. Kochen mit der äquiv. Menge Korksäure in den Halbester übergeführt, der nach Reinigung durch Destillation mit Thionylchlorid umgesetzt wurde.

2. Lösungsmittel

Essigsäure: Die Handelsäure wurde ausgefroren und der flüssige Anteil abgesaugt. Der krist. Anteil wurde zweimal über Diphosphorpentoxyd getrocknet und dann an einer 14bödigen Kolonne rektifiziert. Der Wassergehalt betrug auf Grund der Prüfung mit Karl-Fischer-Reagens 0.4⁰/₁₀₀.

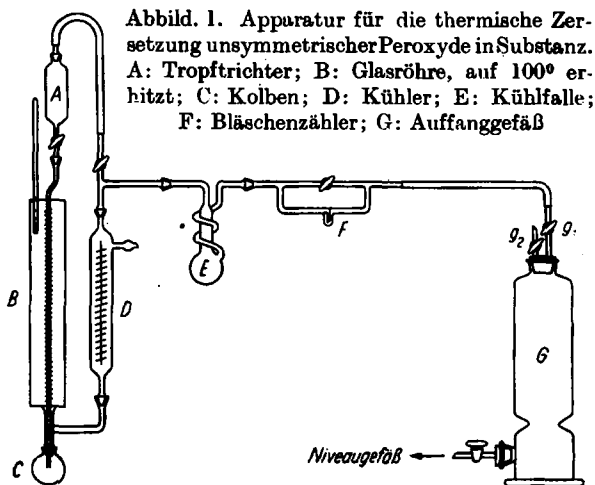
Dimethylanilin: Das Handelsprodukt wurde fraktioniert, nur der bei 194° übergehende Anteil wurde weiter verwendet. Man ließ ihn zwei Tage unter gelegentlichem Umschütteln über festem Kaliumhydroxyd stehen; dann wurde die Flüssigkeit abgegossen und erneut destilliert. Sdp. konstant 194°; fast farblose Flüssigkeit.

3. Thermische Zersetzung der Peroxyde

a) Bis- $[\beta$ -carbomethoxy-propionyl]-peroxyd (I) in Essigsäure: Die Zersetzung erfolgte nach der von St. Goldschmidt und H. Haas angegebenen Methode¹⁶), ebenso die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte unter Zerlegung in saure und neutrale Anteile.

b) Benzoyl- $[\delta$ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX) in Dimethylanilin: Hier mußte die Versuchsanordnung etwas abgeändert werden, da Dimethylanilin schon in der Kälte mit Peroxyden außerordentlich heftig reagiert und infolgedessen eine Lösung des Peroxyds vor der Zersetzung nicht möglich ist. Das Peroxyd wurde deshalb in das auf Zers.-Temp. erhitzte Lösungsmittel eingetropft.

c) Zersetzung unsymmetrischer Peroxyde in Substanz: Die Zersetzung erfolgte in der in Abbild. 1 wiedergegebenen Apparatur. Der Tropftrichter A enthielt das Peroxyd, das in der auf 100° erhitzten Glasröhre B zersetzt



¹⁵) Darstellung aus Adipinsäure-halbester (F. Blaise u. Mitarbb., Bull. Soc. chim. France [4] 7, 218 [1910]) und Thionylchlorid. ¹⁶) l. c.²) S. 172.

wurde. Die flüssigen Reaktionsprodukte sammelten sich im Kolben C bzw. wurden sie durch den Kühler D zurückgehalten. E war eine Kühlfalle ($t = -30^\circ$) zur Abscheidung leicht flüchtiger, flüssiger Produkte. Der Bläschenzähler F diente zur Ermittlung und Einstellung der Zersetzungsgeschwindigkeit nach Schließen des darüberliegenden Hahns. Im Auffanggefäß G wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte gesammelt. Sie bestanden ausschließlich aus Kohlendioxyd, wie durch wiederholte Versuche festgestellt wurde.

4. Reaktionsprodukte

A. Zersetzung von Bis- $[\beta$ -carbomethoxy-propionyl]-peroxyd (I) in Eisessig

50.5 g 98.9-proz. Peroxyd, 172 g Essigsäure (Mol.-Verh. 1:15), Badtemp. 100° .

Fraktionierte Destillation der Reaktionsmischung gab a) Sdp. $73-95^\circ$, b) Hauptmenge $95-119^\circ$, c) Rückstand.

Fraktion a): 6 g Propionsäure-methylester (VII) vom Sdp. 79.5° .

$C_4H_8O_2$ (88.1) Ber. C 54.93 H 9.15 Gef. C 54.41 H 9.20

Methanol: Etwa 1 g Ester wurde mit einem 20-proz. Überschuß an 4*n* KOH 3 Stdn. unter Rückfluß verseift und der Alkohol an einer Kolonne abdestilliert. Die Umsetzung des Destillats mit *p*-Nitro-benzoylchlorid lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Petroläther den Ester vom Schmp. und Misch-Schmp. 96° .

Fraktion b): 160 g Essigsäure vom Sdp. 117° .

Rückstand c) nach Zerlegung in saure und neutrale Bestandteile.

Neutralteil: Fraktionierte Destillation. 1. Sdp. $96-98^\circ$, 2. Sdp. $123-124^\circ$, 3. Sdp. $149-150^\circ$, 4. Rückstand.

Fraktion 1: β -Acetoxy-propionsäure-methylester (VI) (3.5 g) vom Sdp. 96 bis 98° .

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.89 Äquiv.-Gew. Ber. 73.0

Gef. C 49.26 H 6.91 Äquiv.-Gew. Gef. 73.6

Methanol: Nachweis wie oben.

Fraktion 2: Adipinsäure-dimethylester (VIII) (9.5 g), Sdp. $123-124^\circ$.

$C_8H_{14}O_4$ (174.1) Ber. C 55.16 H 8.10 Äquiv.-Gew. 87.1

Gef. C 55.30 H 8.06 Äquiv.-Gew. 87.0

Methanol: Nachweis wie oben. Adipinsäure: Schmp. und Misch-Schmp. 152° .

Fraktion 3: Bernsteinsäure-methylester- $[\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-ester (V) (10.0 g), Sdp. $149-150^\circ$.

$C_9H_{14}O_6$ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.46 Äquiv.-Gew. 109.1

Gef. C 49.35 H 6.45 Äquiv.-Gew. 109.1

Verseifung des Esters: Methanol. Nachweis wie oben.

Acrylsäure: Durch Ansäuern und Ausäthern der Verseifungslösung.

$C_4H_6O_2$ (86.1) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 56.00 H 7.09

Vergleichssubstanz: Aus Acrylsäurenitril und konz. Salzsäure wurde durch 5stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 110° β -Chlor-propionsäure und hieraus mit Diazomethan deren Methylester hergestellt. Dieser wurde mit der äquiv. Menge des Silber-salzes des Bernsteinsäure-monomethylesters am Rückflußkühler 12 Stdn. gekocht. Das Silberchlorid wurde abgesaugt und das Filtrat i. Vak. destilliert (Sdp. 149°).

Saurer Anteil: Sdp. 135° . Bernsteinsäure-monomethylester (3 g) vom Schmp. und Misch-Schmp. 56° .

$C_5H_8O_4$ (132.1) Ber. Äquiv.-Gew. 66.05 Gef. 66.10

B. Zersetzung unsymmetrischer Peroxyde ohne Lösungsmittel

Die erhaltenen Reaktionsgemische wurden jeweils mit Natriumcarbonat neutralisiert und die neutralen Anteile mit Äther ausgezogen. Dann wurde die wäßr. Schicht angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Die neutralen und sauren Produkte wurden getrennt verarbeitet.

Die geringe Menge saurer Reaktionsprodukte bestand bei allen gemischten Peroxyden nur aus Benzoesäure und Diphenyl-carbonsäure-(4). Zu deren Isolierung wurde der saure Ätherauszug zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Diazomethan verestert. Die Ester wurden durch Destillation getrennt.

a) Destillat: 0.1 g Benzoesäure-methylester Sdp.₃₀ 89–91°. Die Verseifung mit 4 n KOH gab Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

b) Rückstand: Diphenyl-carbonsäure-(4)-methylester (6.5 g), dessen Verseifung die freie Säure vom Schmp. 219° lieferte (Lit.¹⁷) 218–219°).

Die bei der Zersetzung des Benzoyl-[β -carbäthoxy-propionyl]-peroxyds erhaltene Diphenyl-carbonsäure-(4) (XIX) wurde zur Identifizierung des analogen Zersetzungsproduktes der anderen unsymm. Peroxyde verwendet.

I. Benzoyl-[β -carbäthoxy-propionyl]-peroxyd (entspr. IX) (24.2 g)

Gase: 1.15 Moll. Kohlendioxyd/Mol. Peroxyd.

Neutralteil: Fraktionierung: 1. Sdp. 83–84°, 2. Sdp.₃₀ 141°, 3. Sdp.₁ 97–101°.

1. 0.3 g Acrylsäure-äthylester (entspr. XIV).

$C_6H_8O_2$ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.90 H 7.94

Die durch Verseifung erhaltene Acrylsäure wurde als *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. und Misch-Schmp. 149° identifiziert¹⁸).

2. 0.1 g Adipinsäure-diäthylester (entspr. XVI).

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 Äquiv.-Gew. 101.1

Gef. C 59.12 H 8.78 Äquiv.-Gew. 100.7

Äthanol- und Adipinsäurenachweis wie oben.

3. β -Benzoxo-propionsäure-äthylester (entspr. XV) (17.0 g, 85% d.Th.).

Nach Verseifung mit 4 n KOH wurden das Äthanol und die Acrylsäure wie oben nachgewiesen. – Benzoesäure Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Äquiv.-Gew. 111.1

Gef. C 64.74 H 6.36 Äquiv.-Gew. 110.3

II. Benzoyl-[γ -carbäthoxy-butryl]-peroxyd (entspr. IX) (26.0 g)

Neutralteil: Fraktionierung: 1. Sdp. 118°, 2. Sdp.₁₂ 141°, 3. Sdp.₁ 103–106°.

1. Vinylessigsäure-äthylester (entspr. XIV) (0.4 g). Nachweis einer Doppelbindung mit OsO_4 nach O. Neubauer¹⁹) und F. Lehmann²⁰) positiv.

$C_6H_{10}O_2$ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.65 H 8.65

Vinylessigsäureamid: Der Ester wurde zur Vermeidung der Wanderung der Doppelbindung mit 4 n HCl verseift und aus der entstandenen Säure das Amid dargestellt. Schmp. und Misch-Schmp. 72°²¹).

2. Korksäure-diäthylester (entspr. XVI) (0.3 g).

$C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.62 Äquiv.-Gew. 115.2

Gef. C 62.68 H 9.65 Äquiv.-Gew. 116.0

3. γ -Benzoxo-buttersäure-äthylester (entspr. XV) (17.3 g = 79% d.Th.).

$C_{12}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Äquiv.-Gew. 118.1

Gef. C 66.20 H 6.30 Äquiv.-Gew. 117.0

γ -Butyrolacton: Der Ester wurde alkalisch verseift und nach Entfernung des Alkohols (Nachweis wie früher) die wäßrig alkalische Lösung nach vorherigem Ansäuern mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der saure Rückstand 8 Stdn. auf 200° erhitzt, wobei Wasser als Destillat aufgefangen wurde. Zum Rückstand wurde nach Kühlung etwa die zweifache Menge Wasser und 5 g festes Kaliumcarbonat gefügt. Dann wurde die Mischung einige Minuten kräftig geschüttelt, um das

¹⁷) G. Schultz, Liebigs Ann. Chem. 174, 213 [1874].

¹⁸) N. L. Drake u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 52, 3715 [1930].

¹⁹) J. prakt. Chem. 15, 1036 [1902]. ²⁰) Liebigs Ann. Chem. 251, 152 [1913].

²¹) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, Analytische Methoden (1952), S. 494.

mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Butyrolacton auszusalzen und die noch vorhandene Benzoesäure zu lösen. Das Lacton wurde ausgeäthert und wie üblich isoliert; Sdp.₃₀ 102°. Lit.: Sdp. 204°²²⁾.

$C_4H_8O_2$ (86.1) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.88 H 7.03

Säuren: Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurde Benzoesäure vom Schnmp. 122° abgeschieden.

III. Benzoyl-[δ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX) (29.5 g)

Gase: 1.13 Moll. Kohlendioxyd/Mol. Peroxyd.

Neutralteil: Fraktionierung: 1. Sdp. 142–144°, 2. Sdp.₁₂ 166°, 3. Rückstand.

1. β -Vinyl-propionsäure-äthylester (entspr. XIV) (0.4 g).

Prüfung auf Doppelbindungen mit OsO_4 positiv.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.43 Äquiv.-Gew. 128.2

Gef. C 65.46 H 9.37 Äquiv.-Gew. 128.0

2. Sebacinsäure-diäthylester (entspr. XVI) (0.3 g).

$C_{14}H_{28}O_4$ (258.3) Ber. C 65.08 H 10.14 Äquiv.-Gew. 129.1

Gef. C 65.16 H 10.10 Äquiv.-Gew. 128.7

3. Rückstand: δ -Benzox-y-valeriansäure-äthylester (entspr. XV) (19.7 g = 79% d.Th.).

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.2) Ber. C 67.18 H 7.25 Äquiv.-Gew. 125.1

Gef. C 67.00 H 7.29 Äquiv.-Gew. 126.0

Die durch Verseifung entstandenen Spaltstücke Äthanol, Benzoesäure und δ -Valerolacton (Sdp.₁₂ 110°²³⁾) wurden in analoger Weise wie S. 593/594 isoliert.

IV. Benzoyl-[ϵ -carbäthoxy-caproyl]-peroxyd (entspr. IX) (31.0 g)

Gase: 1.19 Moll. Kohlendioxyd/Mol. Peroxyd.

Neutralteil: Fraktionierung: 1. Sdp.₃₀ 68°, 2. Sdp._{0.8} 50°, 3. Rückstand.

1. δ -Vinyl-valeriansäure-äthylester (entspr. XIV) (0.5 g) Lit.²⁴⁾: Sdp.₃₀ 60°; Reaktion auf Doppelbindungen mit OsO_4 positiv.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Äquiv.-Gew. 156.2

Gef. C 69.02 H 10.96 Äquiv.-Gew. 157.4

2. Dodekamethylendicarbonsäure-diäthylester (entspr. XVI) (0.5 g).

$C_{18}H_{34}O_4$ (314.4) Ber. C 68.75 H 10.90 Äquiv.-Gew. 157.2

Gef. C 68.71 H 10.84 Äquiv.-Gew. 157.0

3. Rückstand: ω -Benzox-y-önanthsäure-äthylester (entspr. XV) (22.4 g = 83% d.Th.).

$C_{18}H_{22}O_4$ (278.3) Ber. C 69.04 H 7.96 Äquiv.-Gew. 139.1

Gef. C 68.85 H 8.00 Äquiv.-Gew. 138.6

ω -Oxy-önanthsäure: Der Ester wurde wie oben mit 4*n*KOH verseift und das Äthanol abdestilliert. Der alkalische Rückstand wurde kongosauer gemacht, wobei die Benzoesäure ausfiel, die abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb die ω -Oxy-önanthsäure als sirupöse Flüssigkeit.

$C_7H_{14}O_3$ (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65 Gef. C 57.66 H 9.71

C. Zersetzung von Benzoyl-[δ -carbäthoxy-valeryl]-peroxyd (XX) in Dimethylanilin

26.7 g Peroxyd in 580 g Dimethylanilin (Mol.-Verh. 1:10). Das Zersetzungsgemisch wurde zunächst destilliert. Dabei ließ sich eine Fraktion vom Sdp. 144° abtrennen.

Valeriansäure-äthylester (XXV), Sdp. Lit.²⁵⁾ 144°.

$C_7H_{14}O_2$ (130.1) Ber. C 64.58 H 10.84 Äquiv.-Gew. 130.1

Gef. C 64.70 H 10.87 Äquiv.-Gew. 130.8

²²⁾ A. Saytzeff, J. prakt. Chem. [2] 25, 64 [1882].

²³⁾ Fr. Fichter u. A. Beißwenger, Ber. dtsch. chem. Ges. 86, 1200 [1903].

²⁴⁾ J. Walker, J. chem. Soc. [London] 79, 1200 [1901].

²⁵⁾ A. Sieben u. A. Rossi, Liebigs Ann. Chem. 167, 117 [1872].

Der Rückstand wurde in einen neutralen und sauren Anteil zerlegt.

Säuren: Die alkalisch wäßr. Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Diazomethan verestert, das Estergemisch wurde fraktioniert.

1. Benzoesäure-methylester (7.9 g): Sdp.₁₂ 90°.

$C_7H_8O_2$ (130.1) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 68.90 H 4.97

2. Adipinsäure-methylester-äthylester (8.1 g): Sdp.₁₂ 123°.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.56 Äquiv.-Gew. 94.1

Gef. C 57.37 H 8.53 Äquiv.-Gew. 94.9

Die Verseifung des Esters lieferte Adipinsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 152°.

Neutralteil: Das dunkelbraune Öl, das in der Hauptsache aus Dimethylanilin bestand sowie die basischen Reaktionsprodukte des Dimethylanilins enthielt, wurde mit überschüss. 4*n* KOH verseift. Die entstandenen Säuren blieben dann in der alkalisch wäßr. Schicht, während alle basischen Produkte im Dimethylanilin gelöst blieben.

Säuren: Die wäßr. Schicht wurde angesäuert, wobei bereits kristalline Bestandteile ausfielen. Die Suspension wurde ausgeäthert und nach Trocknen der Äther verdampft. Es hinterblieb ein Gemisch von Öl und Kristallen, das in einer Mikroapparatur fraktioniert wurde.

1. δ -Valerolacton (3.2 g): Sdp.₁₄ 113°, Lit.²⁸⁾ Sdp.₁₄ 113–114°.

$C_6H_8O_2$ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.92 H 8.03

2. Rückstand: Dieser lieferte bei der Aufarbeitung Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

Dimethylanilin-Schicht: Zunächst wurde das Dimethylanilin abdestilliert (90 g): Rückstand: Der Rückstand wurde zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus Lignoïn umkristallisiert: *NN,N',N'*-Tetramethyl-benzidin (XXVI) (11 g). Schmp. 195°; Lit.²⁹⁾ 195°.

Gase: 0.29 Mol. CO₂/Mol. Peroxyd.

²⁸⁾ R. Willstätter u. L. Kalb, Ber. dtsch. chem. Ges. **87**, 3761 [1909].