

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER und KLAUS POSSELT**Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren, XI¹⁾****Die Autoxydation eines α -Sulfonylamins und seine Wirkung als Polymerisationskatalysator**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 12. Februar 1960)

Der Verlauf der Autoxydation des Bis-[*p*-toluolsulfonyl-methyl]-äthyl-amins wird untersucht. Autoxydation erfolgt nur in Gegenwart von Halogenidionen bzw. Cu²⁺-Salz. Die Polymerisationsauslösung beruht auf der Autoxydation des α -Sulfonylamins.

In der X. Mitteil.¹⁾ haben wir über die Auslösung der Polymerisation von Methacrylsäure-methylester durch das Katalysatorsystem α -substituiertes Sulfon/Halogenid/Kupfer(II) berichtet. Wir fanden damals, daß das von uns verwendete Bis-[*p*-toluolsulfonyl-methyl]-äthyl-amin (I) allein und in Gegenwart von Halogenid und Kupfer(II)-Salz unter reinem Stickstoff die Polymerisation nicht auszulösen vermag. Die Polymerisationsauslösung unter Luftsauerstoff erfolgte nur in Gegenwart von Halogenid oder Schwermetall.

Während die Beschleunigung der Autoxydation durch Schwermetall²⁾ schon lange bekannt ist, fanden wir kürzlich, daß Halogenidionen³⁾ die Autoxydation ebenfalls stark beschleunigen. Beide Katalysatoren aktivieren den Zerfall des gebildeten Peroxyds. Diese Tatsachen legten die Vermutung nahe, daß die Polymerisationsauslösung über eine Autoxydationsreaktion erfolgt. Wir haben daher zunächst geprüft, ob I eine Autoxydation erleidet.

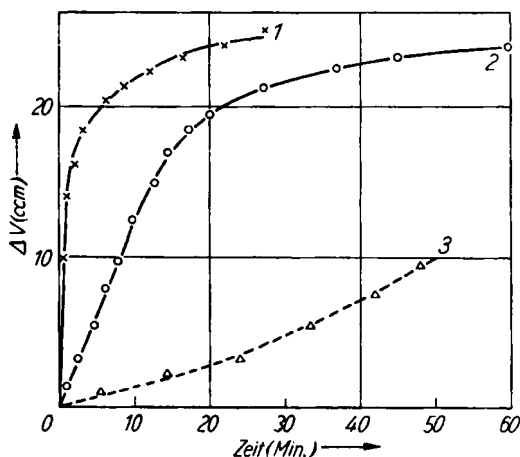
I wurde in Nitrobenzol unter Zusatz von Dibutylamin-hydrochlorid und Kupferacetylacetonat in einer abgeschlossenen O₂-Atmosphäre der Autoxydation unterworfen und die Volumenabnahme gemessen (Abbild. 1). Da bei der Oxydation gasförmige Produkte (CO, CO₂) entstehen, konnte aus dieser Volumenabnahme keine Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Ein Vergleich mit Abbild. 2, in der der Umsatz bei der Blockpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit I dargestellt ist, läßt auf einen Zusammenhang zwischen Autoxydation und Polymerisation schließen. I allein erleidet weder eine Autoxydation noch vermag es die Polymerisation auszulösen. In Gegenwart von Chlorid verlaufen Polymerisation und Autoxydation nur langsam im Vergleich mit den durch

¹⁾ X. Mitteil.: H. BREDERECK, A. WAGNER, K. POSSELT und A. FOHMANN, Makromolekulare Chem. 36, 67 [1959].

²⁾ H. HOCK und H. KROPF, Angew. Chem. 69, 313 [1957].

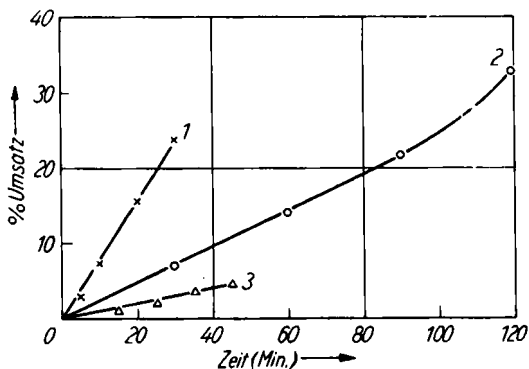
³⁾ H. BREDERECK, A. WAGNER, K. G. KOTTENHAHN, A. KOTTENHAHN und R. BLASCHKE, Angew. Chem. 70, 503 [1958]; H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE und G. DEMETRIADES, Angew. Chem. 71, 340 [1959]; H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE, G. DEMETRIADES und K. G. KOTTENHAHN, Chem. Ber. 92, 2628 [1959].



Abbild. 1. Autoxydation des Bis-[*p*-toluolsulfonyl-methyl]-äthyl-amins (I) in Nitrobenzol bei 80°. Abnahme des Sauerstoffvolumens auf Normalbedingungen reduziert.

| Kurve | I mg | Dibutylamin- hydrochlorid mg | Kupferacetyl- acetonat mg |
|-------|---------|------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 380 | 5 | 1 |
| 2 | 380 | — | 1 |
| 3 | 380 | 5 | — |

in jeweils 10 ccm Nitrobenzol. (Bei Kurve 3 ist die Abszisse mit dem Faktor 10 zu multiplizieren)



Abbild. 2. Umsatz bei der Blockpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit I in Gegenwart von Cokatalysatoren. Isotherm, Schichtdicke 15 mm, unter Luft.

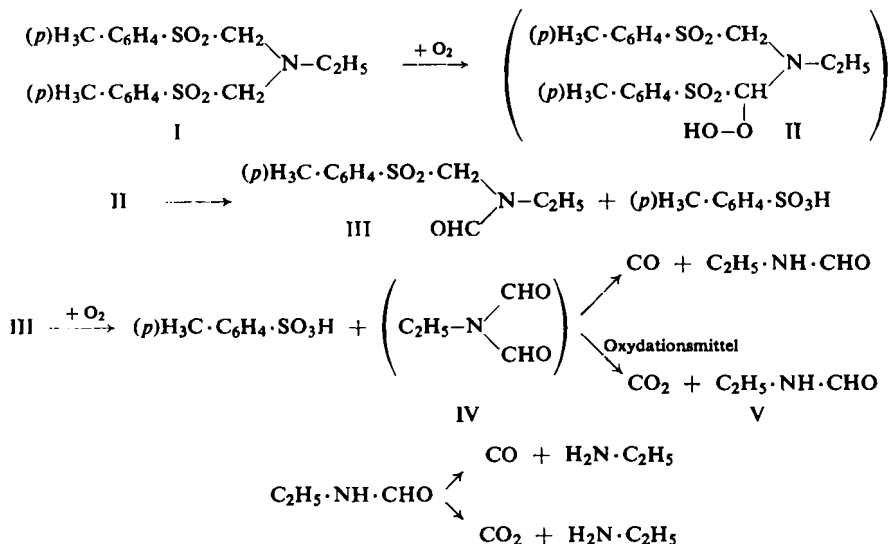
| Kurve | I mg | Dibutylamin- hydrochlorid mg | Kupferacetyl- acetonat mg | Temp. °C |
|-------|---------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| 1 | 40 | 4.5 | 0.012 | 25 |
| 2 | 40 | — | 0.012 | 35 |
| 3 | 40 | 4.5 | — | 25 |

in jeweils 2 ccm Monomerem + 0.1 ccm Methanol + 0.1 ccm Dioxan

Cu^{2+} katalysierten Reaktionen. Letztere werden jedoch durch Zusatz von Chlorid stark beschleunigt. Dieser Befund bestärkte uns in der Auffassung, daß die Polymerisationsauslösung durch I über eine Autoxydation erfolgt und veranlaßte uns, die Oxydationsprodukte des Aminosulfons näher zu untersuchen. Nach Beendigung der Autoxydationsversuche in Nitrobenzol konnten in der Apparatur CO und CO_2 nachgewiesen werden. Beim Ausschütteln der organischen Lösung mit Wasser erhielten wir eine stark sauer reagierende Lösung ($\text{pH } 1$), in der wir *p*-Toluolsulfonsäure vermuten. Mit Eisen(III)-chlorid ließ sich keine Sulfinsäure nachweisen. Diese würde, auch wenn sie durch Spaltung des Aminosulfons entstehen sollte, sofort zur Sulfonsäure oxydiert werden. Als Destillationsrückstand der organischen Phase verblieb ein brauner Sirup, aus dem eine geringe Menge einer N- und S-haltigen Substanz vom Schmp. $87-88^\circ$ isoliert werden konnte, die aber zu einer weiteren Identifizierung nicht ausreichte.

Wir haben daher parallel zur Autoxydation eine Oxydation von I mit H_2O_2 in Essigester vorgenommen. Hierbei kristallisierte aus der Lösung das Äthylaminsalz der *p*-Toluolsulfonsäure aus. Weiterhin konnten wir eine Substanz vom Schmp. $87-88^\circ$ isolieren, die sich durch Mischprobe als identisch mit der vorstehend genannten erwies. Sie konnte durch Analyse, Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren als *N*-[*p*-Tosyl-methyl]-*N*-äthyl-formamid (III) identifiziert werden. Eine authent. Probe synthetisierten wir aus *p*-Toluolsulfinsäure, Formaldehyd und *N*-Äthylformamid.

Nach diesen experimentellen Befunden darf man folgenden Verlauf der Autoxydation von I annehmen: Der erste Angriff des Sauerstoffs erfolgt sicher an der Methylen-Gruppe unter Bildung eines Hydroperoxyds (II):

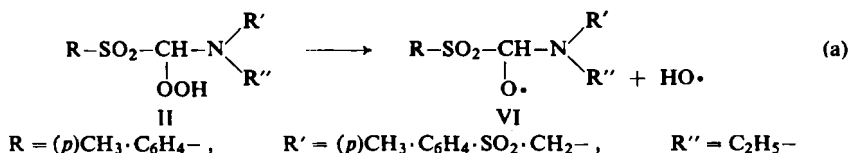


Dieses Hydroperoxyd II konnte zwar nicht gefaßt werden, jedoch gelang die Isolierung seiner Spaltprodukte III und *p*-Toluolsulfonsäure. Dieser Befund deckt sich mit der Auffassung von R. CRIEGEE⁴⁾, wonach beim thermischen Zerfall der Hydroper-

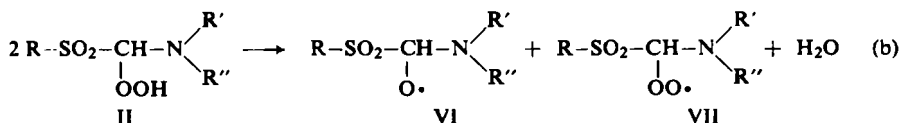
⁴⁾ Fortschr. chem. Forsch. 1, 508 [1949/50].

oxyde als Hauptreaktion die Abspaltung der OH-Gruppe in Verbindung mit einem Substituenten am Kohlenstoff erfolgt. An III kann nun erneut Sauerstoff unter Bildung eines Hydroperoxyds angreifen, das dann in *p*-Toluolsulfonsäure und *N,N*-Diformyl-äthylamin (IV) zerfällt. Das Auffinden von CO berechtigt uns, IV als Zwischenstufe anzunehmen, die jedoch in Gegenwart der Sulfonsäure sofort in CO und *N*-Äthyl-formamid (V) bzw. weiter in Äthylamin zerfällt. CO₂ wird durch Oxydation von IV bzw. V durch das intermediär auftretende Hydroperoxyd gebildet.

Nach dieser Deutung der Autoxydation läßt sich die polymerisationsauslösende Wirkung von I zwanglos erklären. Das als Zwischenprodukt auftretende Hydroperoxyd II kann entweder nach (a) (KHARASCH⁵⁾)

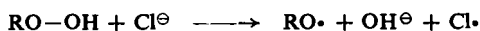


oder nach (b) (W. KERN⁶⁾)



in Radikale zerfallen.

Die Beschleunigung der Polymerisation durch die Katalysatoren Cu²⁺ und Cl⁻ erfolgt durch deren Eingreifen in den Zerfall der Peroxyde^{2,3)}, wodurch die Radikalkonzentration erhöht wird. Dabei ist im Falle des Chlorids die Reaktion

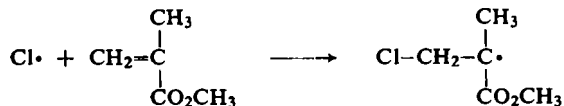


wegen ihrer kleineren Gesamtaktivierungsenergie gegenüber der Reaktion



als bevorzugt anzusehen.

Wir nehmen an, daß vornehmlich die OH-Radikale und, bei Anwesenheit von Chlorid, die Cl-Atome die Polymerisationskeime bilden. Chlor wird dabei, wie bei der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters nachgewiesen wurde¹⁾, in die wachsende polymere Kette eingebaut.



Die Radikale VI und VII scheinen keine Polymerisationskeime zu bilden. Es konnte bisher noch in keinem Fall im Polymerisat eingebauter Schwefel analytisch nachgewiesen werden.

⁵⁾ M. S. KHARASCH, A. FONO und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry 16, 113 [1951].

⁶⁾ W. KERN und H. WILLERSINN, Makromolekulare Chem. 15, 15 [1955]; Angew. Chem. 67, 573 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Autoxydation von Bis-[p-toluolsulfonyl-methyl]-äthyl-amin (I) in Nitrobenzol

a) *Bestimmung der Sauerstoffaufnahme*: 380 mg (0.001 Mol) I, dargestellt nach E. BÄDER und H. D. HERMANN⁷⁾, werden in 10 ccm im Ölpumpenvak. dest. Nitrobenzol unter Zusatz der Katalysatoren (ca. 1 mg Kupferacetylacetonat, ca. 5 mg Dibutylamin-hydrochlorid, jeweils einzeln oder gemeinsam) bei 80° unter O₂ geschüttelt (Apparatur l. c.³⁾).

b) *Isolierung der Reaktionsprodukte*: 4.5 g (0.012 Mol) I werden in 30 ccm Nitrobenzol unter Zusatz von ca. 5 mg Kupferacetylacetonat und 20 mg Dibutylamin-hydrochlorid bei 79.5° in einer Schüttelapparatur oxydiert. Nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme wird zum Nachweis von CO₂ und CO die gesamte Apparatur mit Stickstoff durchgespült und der Gasstrom durch 4 hintereinandergeschaltete Mikro-Gaswaschflaschen geleitet, die mit Barytwasser, 30-proz. Kalilauge, konz. Schwefelsäure und 0.005 n PdCl₂ beschickt sind. Die Reaktionslösung wird mit 30 ccm Benzol und 30 ccm Petroläther verdünnt und 4 mal mit je 20 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer ($p_H \sim 1$). Daraufhin entzieht man der organischen Phase die sauren Anteile durch 2 maliges Ausschütteln mit je 10 ccm n_{10} NaOH, wäscht mit Wasser alkalifrei und vereinigt die wäßr. Fraktionen. Es werden noch 150 ccm n_{10} NaOH zugegeben, das Amin wird vollständig verkocht und nach dem Erkalten der Überschuß an NaOH mit n_{10} HCl₁ gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Mit Eisen(III)-chlorid läßt sich keine Sulfinsäure und mit Fehlingscher Lösung keine Ameisensäure nachweisen. Der verbrauchten NaOH (165 ccm) entsprechen 2.84 g (69% d. Th.) *p-Toluolsulfonsäure*. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel erst unter Normaldruck, dann an der Ölpumpe abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein brauner Sirup, der keine oxydierenden Stoffe enthält (Probe mit KJ in Eisessig). Es wird mit Benzol/Petroläther (1 : 5) auf dem Wasserbad extrahiert, vom unlöslichen Sirup dekantiert und das Lösungsmittel bis auf 5 ccm abdestilliert. Beim Erkalten kristallisieren 50 mg Nadeln aus, die aus Benzol/Petroläther (1 : 5) umkristallisiert werden. Schmp. 87–88°. Aus dem Restsirup (1.3 g), der Schwefel und Stickstoff enthält, können keine definierten Substanzen isoliert werden.

Oxydation von I mit H₂O₂ in Essigester

750 mg H₂O₂ (0.02 Mol), gelöst in Essigester, läßt man der Lösung von 3.8 g I (0.01 Mol) in 100 ccm Essigester unter Sieden auf dem Wasserbad zutropfen. Anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung reagiert stark sauer ($p_H \sim 1$), auf KJ-Lösung wirkt sie nicht oxydierend. Der Essigester wird abdestilliert, bis sich Kristalle abscheiden, die abfiltriert und durch Misch-Schmp. als Äthylaminsalz der *p-Toluolsulfonsäure* identifiziert werden. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, mit NaOH alkalisch gemacht und 3 mal mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt ein brauner Sirup zurück, aus dem sich beim Aufbewahren im Eisschrank Kristalle abscheiden. Es wird auf Ton abgepreßt und aus Benzol/Petroläther (1 : 5) umkristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. mit *N-[p-Tosyl-methyl]-N-äthyl-formamid* (III) (s. u.) 87–88°. Ausb. 200 mg (8.3% d. Th., bez. auf I).

Die Lösung von H₂O₂ in Essigester wird nach R. CRIEGEE⁸⁾ durch Extraktion von 30-proz. Perhydrol mit Äther hergestellt. Die äther. Lösung wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat mit Essigester vermischt und der Äther i. Vak. abdestilliert. Der Gehalt der Lösung von H₂O₂ in Essigester wird maßanalytisch mit KJ und Na₂S₂O₃ bestimmt.

⁷⁾ Chem. Ber. **88**, 41 [1955].

⁸⁾ In Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 8, S. 33.

N-[*p*-Tosyl-methyl]-*N*-äthyl-formamid (III): 3.7 g (0.02 Mol) *Hydroxymethyl-p*-tolyl-sulfon (hergestellt nach E. v. MEYER⁹⁾) löst man in 50 ccm Benzol, setzt 1.5 g (0.02 Mol) *N*-Äthyl-formamid zu und erhitzt auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten versetzt man die Lösung mit etwa 300 ccm Petroläther, bringt auf dem Wasserbad zum Sieden und gibt so viel Benzol zu, daß sich das abgeschiedene gelbe Öl gerade löst. Die sich beim Aufbewahren im Eisschrank abscheidenden Kristalle werden aus Benzol/Petroläther (1 : 5) umkristallisiert. Schmp. 87–88°. Ausb. 2.7 g (56% d. Th.).

$C_{11}H_{15}NO_3S$ (241.3) Ber. C 54.75 H 6.27 N 5.80 S 13.29

Gef. C 54.71 H 6.23 N 5.82 S 13.19

Das *N*-Äthyl-formamid wird durch Erhitzen von Äthylamin-hydrochlorid mit überschüss. Formamid und anschließende fraktionierte Destillation i. Vak. gewonnen.

⁹⁾ J. prakt. Chem. 63, 167 [1901].

HELMUT SIMON und DIETER PALM

Untersuchungen über Isotopeneffekte bei der Phenylhydrazonbildung verschiedener an der Carbonylgruppe ¹⁴C- bzw. T-markierter Aldehyde

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 13. Februar 1960)

Es wurden die Isotopeneffekte (*IE*) der Phenylhydrazonbildung von β -Naphthaldehyd-[Carbonyl-¹⁴C], β -Naphthaldehyd-[Carbonyl-T], 3-Phenyl-propionaldehyd-[1-T], β -D-Mannose-[1-¹⁴C] und D-Mannose-[1-T] bestimmt. Während die *IE* bei der Phenylhydrazonbildung von β -Naphthaldehyd-[Carbonyl-T] und 3-Phenyl-propionaldehyd-[1-T] sich in Größe und Richtung stark unterscheiden, zeigen die im IR-Spektrum auftretenden Frequenzänderungen der an der Carbonylgruppe deuteriummarkierten Verbindungen gleiche Richtung und gleiche Größe. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die sek. *IE* nicht nur massenbedingt sind, sondern daß auch andere, evtl. gegenläufig wirkende Faktoren eine Rolle spielen. Der *IE* der Phenylhydrazonbildung von Mannose-[1-¹⁴C] hängt davon ab, ob die Reaktion sofort nach der Lösung der Mannose durchgeführt wird oder nach erfolgter Mutarotation.

Jüngst untersuchten wir¹⁾ an zwei Beispielen, wie sich die Isotopeneffekte (*IE*) der CH₂T- und ¹⁴CH₃-Gruppen verhalten, die beide die Masse 17 besitzen. Dabei ergab die Veresterung von CH₂TOH mit *p*-Nitrobenzoylchlorid unter den von uns gewählten Bedingungen einen Wert von $k_H/k_T = 1.12$, während die Veresterung von ¹⁴CH₃OH keinen von 1 abweichenden Wert lieferte. Weiterhin bestimmten wir den *IE* der Quartärisierung von Pyridin mit CH₂TJ zu $k_H/k_T = 0.96$; M. L. BENDER und D. F.

¹⁾ H. SIMON und D. PALM, Chem. Ber. 92, 2701 [1959].