

REAKTIONEN SUBSTITUIERTER ALKYLRADIKALE IN LÖSUNG—III

UNSYMMETRISCHE DEHYDRODIMERISIERUNGEN MIT ACETYL- UND DI-t-BUTYLPEROXID

K. SCHWETLICK* und D. WOLTER†

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

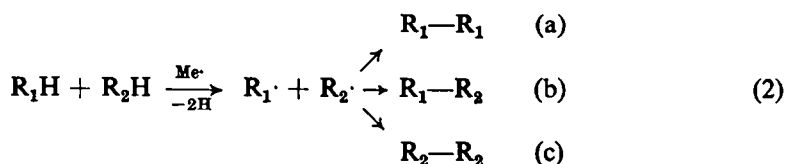
(Received 17 September 1965)

Abstract—The reactions of acetyl peroxide and di-*t*-butyl peroxide with binary mixtures of acetone, acetonitrile, dichloromethane and chloroform with toluene and diethylether are reported. In these reactions, one asymmetrical and two symmetrical dehydrodimerization products are formed. The asymmetrical (cross) products are benzylacetone, β,β -dichloroethylbenzene, β,β,β -trichloroethylbenzene and 4-ethoxypentanone-2.

“DEHYDRODIMERISIERUNGEN” mit Acetylperoxid und Di-*t*-butylperoxid sind gut bekannte Reaktionen.¹ Die beim thermischen Zerfall der Peroxide entstehenden Methyl- und *t*-Butoxyradikale spalten dabei aus einer als Lösungsmittel angewandten Verbindung R—H ein Wasserstoffatom ab, wonach die so gebildeten Radikale dimerisieren:



Bei unseren Untersuchungen über die H-Übertragungs- und Kombinationsreaktionen substituierter Alkylradikale in Lösung² setzten wir Acetylperoxid in binären Lösungsmittelgemischen um, wobei drei Dehydrodimerisierungsprodukte, zwei symmetrische (a,c) und ein unsymmetrisches (b), entstanden:



Von diesen beansprucht die unsymmetrische Verbindung R_1R_2 das grösste Interesse, da die beiden symmetrischen Produkte auch aus R_1H bzw. R_2H allein hergestellt werden können. Die Gemische folgender Verbindungen wurden umgesetzt:

R_1H : Aceton, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform

R_2H : Toluol.

Dieselben Reaktionen gelingen auch mit Di-*t*-butylperoxid. Hiermit können

* Aus der Habilitationsschrift K. Schwetlick, Dresden (1964).

† Aus der Diplomarbeit D. Wolter, Dresden (1961).

¹ Übersicht über Dehydrodimerisierungen mit Acetylperoxid: C. Walling, *Free Radicals in Solution* S. 493, New York (1957); mit Di-*t*-butylperoxid: K. Schwetlick, J. Jentzsch, R. Karl und D. Wolter, *J. Prakt. Chem.* **25**, (4), 95 (1964).

² K. Schwetlick und S. Helm, *Tetrahedron* **22**, 793 (1966).

jedoch auch Substanzen dehydrodimerisiert werden, die mit Acetylperoxid zu anderen Oxydationsprodukten reagieren, z.B. Alkohole³ oder Äther. In der vorliegenden Arbeit werden mit Di-t-butylperoxid folgende Verbindungen umgesetzt:

R_1H : Aceton

R_2H : Diäthyläther, Toluol.

Die Dehydrodimerisierung von primären Alkoholen und Kohlenwasserstoffen mit Di-t-butylperoxid, die auf eine Alkylierung des Alkohols hinausläuft, haben wir bereits beschrieben.³

Die Umsetzungen werden durchgeführt, indem man das Acetylperoxid oder das Di-t-butylperoxid in dem betreffenden Lösungsmittelgemisch durch Erhitzen der Lösung unter Rückfluss oder, wenn der Siedepunkt zu niedrig liegt, im Autoklaven zersetzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand, wenn nötig mit Hilfe wirksamer Kolonnen, fraktioniert.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1. DEHYDRODIMERISIERUNGEN BINÄRER GEMISCHTE MIT ACETYLPEROXID (AP) UND DI-T-BUTYLPEROXID (DTBP)
Zahlenangaben in Mol/Mol Peroxid

Dehydrodimerisierungsprodukte			Ausgangsprodukte			
R_1R_1	R_1R_2	R_2R_2	R_1H	R_2H	Peroxid	Temp
Acetylaceton	4-Äthoxy-pentan-2-on	2,3-Diäthoxybutan	Aceton	Diäthyläther	DTPB	135°
0-024	0-105	0-12	25	5-0		
Acetylaceton	Benzylaceton	Dibenzyl	Aceton	Toluol	DTBP	135°
0-17	0-34	0-26	112-5	15-0		
Acetylaceton	Benzylaceton	Dibenzyl	Aceton	Toluol	AP	60°
0-054	0-16	0-11	32-6	6-3		
1,1,2,2-Tetrachloräthan	β,β -Dichloräthylbenzol	Dibenzyl	Methylenchlorid	Toluol	AP	100°
0-12	0-23	0-10	21-6	10-5		
Hexachloräthan	β,β,β -Trichloräthylbenzol	Dibenzyl	Chloroform	Toluol	AP	70°
0-08	0-28	0-13	15-2	7-8		

Die Höhe der Ausbeuten wird wesentlich durch die Konzentration der Peroxide bestimmt. Verdünnte Lösungen ergeben die besten Resultate. Die relativen Ausbeuten der einzelnen Produkte untereinander sind vom Mischungsverhältnis der beiden Ausgangsstoffe, der Peroxidkonzentration und der Temperatur abhängig.² Das Maximum an unsymmetrischem Kombinationsprodukt entsteht, wenn die Ausbeuten der beiden symmetrischen Produkte gleich sind. Im übrigen gilt die Beziehung²

$$\frac{[R_1R_2]}{2([R_1R_1][R_2R_2])^{1/2}} \approx 1 \dots 2 \quad (3)$$

Diese Verhältnisse sind an einem Beispiel in Bild 1 dargestellt.

³ K. Schwetlick und H. Hartmann, *Z. Chem.* 1, 375 (1961).

Wegen der ungünstigen Lage der Siedepunkte gelang die destillative Auftrennung des bei der Umsetzung von Acetonitril und Toluol mit Acetylperoxid erhaltenen Reaktionsgemisches (Succinonitril, Benzylacetonitril, Dibenzyl) nicht. Die Produkte wurden jedoch einwandfrei durch Gaschromatographie getrennt und durch Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert.³

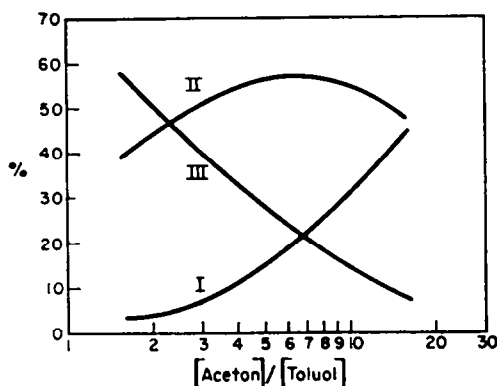


ABB. 1. Dehydrodimerisierung von Aceton-Toluol mit Acetylperoxid (80°; 1.0 Mol-% Ac_2O_2). Abhängigkeit der Dehydrodimerenverteilung vom Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe. I Acetonylaceton, II Benzylaceton, III Dibenzyl (Analyse durch Gaschromatographie³)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetylperoxid wurde nach Slagle und Shine⁴ mit Toluol statt Äther als Lösungsmittel dargestellt. Die Zeit für die Zugabe des Wassers zur Acetanhydrid-Natriumperoxid-Toluol-Mischung wurde von 10 Stunden auf 20 Minuten verkürzt. Das Acetylperoxid wurde nicht isoliert, sondern der Gehalt der Lösung jodometrisch bestimmt.

Dehydrodimerisierung von Aceton-Toluol mit Acetylperoxid

Eine Lösung von 27.4 g (0.23 Mol) Acetylperoxid in 134 g (1.45 Mol) Toluol und 436 g (7.5 Mol) Aceton wird 8 Tage unter Rückfluss erhitzt. Danach destilliert man den Lösungsmittelüberschuss auf dem Wasserbad, zuletzt im Vakuum, ab und fraktioniert den Rückstand mit einer 40 cm langen Vigreux-Kolonne mit beheiztem Mantel. Die Fraktionen sind:

Acetonylaceton. Ausbeute: 1.4 g = 5.4% d.Th. (bezogen auf Acetylperoxid). Kp_{15} 80°. n_D^{20} 1.4233.

Benzylaceton. 5.3 g = 16% d.Th. Kp_{14-5} 118°. n_D^{20} 1.5115. Semicarbazon F. 143°. (Ber: C, 81.04; H, 8.16. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ Gef: C, 80.95; H, 8.34%.)

Dibenzyl. 4.6 g = 11% d.Th. Kp_{14-5} 146°. F. 52° (Alkohol).

Dehydrodimerisierung von Methylenchlorid-Toluol mit Acetylperoxid

Man erhitzt eine Lösung von 32.8 g (0.278 Mol) Acetylperoxid in 270 g (2.92 Mol) Toluol und 510 g (6.0 Mol) Methylenchlorid im Autoklaven 3 Stunden auf 100°, destilliert die Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand über eine 0.4 m-Vigreux-Kolonne mit beheiztem Mantel:

Tetrachloräthan. 5.6 g = 12% d.Th. (bezogen auf Acetylperoxid). Kp_{15} 46°.

β,β -Dichloräthylbenzol. 11.0 g = 22.6% d.Th. Kp_{15} 104°. n_D^{20} 1.5382.⁵ Wie das Gaschromatogramm zeigt, ist die Fraktion durch ca. 10% anderer Verbindungen verunreinigt, was sich auch in der

⁴ J. R. Slagle und H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **24**, 107 (1959).

⁵ A. P. Ter Borg und A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim.* **80**, 1220 (1961); Kp_{15} 108–109°; n_D^{20} 1.5400.

Elementaranalyse widerspiegelt. (Ber: C, 54·89; H, 4·61; Cl, 40·51. $C_6H_4Cl_2$ Gef: C, 55·90; H, 4·90; Cl, 37·10%.)

Dibenzyl. 5·15 g = 10% d.Th. Kp.₁₁ 144°. F. 52° (Alkohol).

Dehydrodimerisierung von Chloroform-Toluol mit Acetylperoxid

Nach dem Erhitzen von 31·2 g (0·264 Mol) Acetylperoxid mit 188 g (2·6 Mol) Toluol und 480 g (4·0 Mol) Chloroform unter Rückfluss (30 Stdn) erhält man durch Rektifikation mit einer 40 cm-Vigreux-Kolonne:

Hexachloräthan. 5·05 g = 8% d.Th. (bezogen auf Acetylperoxid). Kp.₇₆₀ 185°. F. 187° (geschl. Rohr).

β,β,β-Trichloräthylbenzol. 15·2 g = 27·5% d.Th. Kp.₈ 100°. n_D^{20} 1·5490.* (Ber: C, 45·86; H, 3·37; Cl, 50·77. $C_6H_3Cl_3$ Gef: C, 46·37; H, 3·82; Cl, 50·85%.)

Dibenzyl. 6·3 g = 13% d.Th. Kp.₈ 132°. F. 52° (Alkohol).

Dehydrodimerisierung von Aceton-Toluol mit Di-t-butylperoxid

Di-t-butylperoxid (14·6 g: 0·01 Mol) werden mit 138 g (1·50 Mol) Toluol und 625 g (11·25 Mol) Aceton im Autoklaven 22 Stdn auf 135° erhitzt. Der Überschuss der Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert:

Acetonylacetone. 2·0 g = 18% d.Th. (bezogen auf Di-t-butylperoxid). Kp.₁₁ 73°.

Benzylacetone. 5·0 g = 34% d.Th. Kp.₁₁ 104°.

Dibenzyl. 4·7 g = 26% d.Th. Kp.₁₁ 139°.

Dehydrodimerisierung von Aceton-Diäthyläther mit Di-t-butylperoxid

Eine Mischung von 29·2 g (0·2 Mol) Di-t-butylperoxid, 290 g (5·0 Mol) Aceton und 74 g (1·0 Mol) Diäthyläther wird 24 Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt. Man destilliert das überschüssige Lösungsmittel über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand mit einer Drehbandkolonne. Dabei werden folgende Produkte erhalten:

ca. 3 g einer Verbindung vom Kp.₇₆₀ 121° n_D^{20} 1·4043, die nicht näher untersucht wurde.

2,3-Diäthoxybutan. 3·5 g = 12% d.Th. (bezogen auf Di-t-butylperoxid). Kp.₇₆₀ 136°. n_D^{20} 1·4001.⁷ Gemisch von DL- und meso-Verbindung. (Ber: C, 65·71; H, 12·41. $C_6H_{12}O_4$ Gef: C, 65·89; H, 12·61%.)

4-Äthoxy-pentan-2. 3·0 g = 10·5%. Kp.₇₆₀ 164°. n_D^{20} 1·4118 (Ber: C, 64·58; H, 10·84. $C_7H_{14}O_2$ Gef: C, 64·72; H, 11·14%.)

Acetonylacetone. 1·5 g = 2·4%. Kp.₇₆₀ 187°. n_D^{20} 1·4241.

In den erhaltenen Zwischenfraktionen sind, wie die gaschromatographische Analyse zeigt, noch mindestens 7 weitere Produkte enthalten.

Frau Ingrid Hofmann sei für ihre Mithilfe bei der Ausführung der Versuche herzlich gedankt.

* A. W. Dombrowski und W. M. Naidan, *J. Allg. Chem. UdSSR* 32, 1282 (1962): Kp.₇ 109°; n_D^{20} 1·5490.

⁷ G. K. Helmkamp und H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 951 (1952), geben für die meso-Verbindung Kp.₇₆₀ 138·0°, n_D^{20} 1·3936 und für die D(-)-threo-Verbindung Kp.₇₆₀ 139·8°, n_D^{20} 1·3956 an.