

## CHRISTOPH RÜCHARDT

## Radikalumlagerungen, I

Die Decarboxylierung von  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

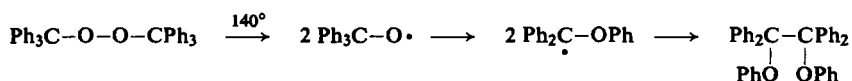
(Eingegangen am 22. März 1961)

Die bei der peroxydkatalysierten Decarboxylierung von  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd (II) auftretenden  $\beta$ -Phenyl-isobutyl-Radikale (IV) sind der Konkurrenz zwischen Umlagerungsreaktion (4) und Kettenfortpflanzung (5) durch Wasserstoffentzug ausgesetzt. Durch gaschromatographische Analyse der entstehenden Kohlenwasserstoffe VI–IX bei verschiedenen Aldehyd-Anfangskonzentrationen und Ableitung der für das Konkurrenzsystem gültigen kinetischen Gleichung läßt sich die Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5$  und deren Temperaturabhängigkeit ermitteln.

## A. RADIKALUMLAGERUNGEN

Alkylisomerisierungen sind häufig als typische Kennzeichen für Carbonium-Chemismen angeführt. Die Fähigkeit radikalischer Zwischenstufen zu ähnlichen Umlagerungen ist weit weniger ausgeprägt und noch nicht eingehend untersucht.

H. WIELAND<sup>1)</sup> fand beim Zerfall des Triphenylmethyl-peroxyds in siedendem Xylol Benzpinakol-diphenyläther in 70-proz. Ausbeute.



In der Folgezeit wurden Isomerisierungen bei Radikalreaktionen sporadisch beobachtet, wegen der analytischen Schwierigkeiten im allgemeinen jedoch nur qualitativ untersucht. Als Radikalquellen dienten dabei meist der Peroxydzerfall<sup>2)</sup>, die KHARASCH-Reaktion<sup>3)</sup> zwischen Grignard-Verbindung, Alkylhalogenid und Kobalt(II)-chlorid sowie die peroxydkatalysierte Aldehyd-Decarboxylierung<sup>4,3 b)</sup>.

Bisher konnte lediglich die Wanderung von Arylresten<sup>1-4)</sup> oder Heteroatomen<sup>5)</sup> nachgewiesen werden, wobei die Isomerisierungen bevorzugt in Richtung des stabileren Radikals ablaufen<sup>6)</sup>. Selbst diese Isomerisierungen werden jedoch weitgehend unterdrückt, wenn sich

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2550 [1911].

<sup>2)</sup> a) P. D. BARTLETT und J. D. COTMAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3095 [1950]; b) M. S. KHARASCH, A. C. POSHKUS, A. FONO und W. NUDEBERG, J. org. Chemistry **16**, 1458 [1951].

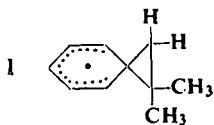
<sup>3)</sup> a) W. H. URRY und M. S. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1438 [1944]; b) W. H. URRY und N. NICOLAIDES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5163 [1952]; c) W. B. SMITH und J. D. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 656 [1960].

<sup>4)</sup> a) S. WINSTEIN und F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 [1947]; b) D. Y. CURTIN und M. J. HURWITZ, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5381 [1952]; c) F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2532 [1953]; d) J. W. WILT und H. PHILIP HOGAN, J. org. Chemistry **24**, 441 [1959]; **25**, 891 [1960]; e) D. Y. CURTIN und J. C. KAUBER, J. org. Chemistry **25**, 880 [1960]; f) L. H. SLAUGH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2262 [1959].

<sup>5)</sup> P. S. SKELL, R. G. ALLEN und N. D. GILMOUR, J. Amer. chem. Soc. **83**, 504 [1961].

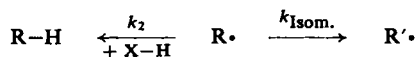
<sup>6)</sup> Bzgl. Ausnahmen s. Fußnote 4f) und 3c).

der radikalischen Zwischenstufe eine schnellere Konkurrenzreaktion bietet <sup>2b, 4f, 7)</sup>. Damit ist auch bewiesen, daß die freien, zur Auswahl fähigen Radikale in die Umlagerung eintreten und nicht etwa ausschließlich ein primär durch „radikalische Nachbargruppenbeteiligung“<sup>8)</sup> entstandenes verbrücktes Radikal, z. B. I, dafür verantwortlich ist.



So trat in der KHARASCH-Reaktion mit  $\beta$ -Phenyl-isobutylchlorid 50% Phenylwanderung ein <sup>3a)</sup>, während mit 2-Phenyl-n-propylbromid <sup>3c)</sup> 40% und 1-Brom-2-phenyl-äthan-[1-<sup>14</sup>C] <sup>3c)</sup> nur mehr 20% Umlagerung beobachtet wurden. Die Decarbonylierung reinen  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyds <sup>4a, c)</sup> lieferte 57% isomerisierten Kohlenwasserstoff; hingegen konnten in der gleichen Reaktion des 3-Phenyl-propionaldehyds <sup>4f)</sup> nur mehr 3–5% Umlagerung durch <sup>14</sup>C-Markierung nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Mercaptan als Wasserstoff-Donator reduzierte in den zuletztgenannten Beispielen das Ausmaß der Umlagerung <sup>4f, 7)</sup>. Bei der radikalischen Chlorierung von tert.-Butylbenzol fanden M. S. KHARASCH und H. C. BROWN<sup>9)</sup> kein Phenyl-tert.-butylchlorid, hingegen gelang es J. D. BACKHURST, E. D. HUGHES und C. INGOLD<sup>10)</sup>, in großer Verdünnung in der Gasphase mit einem Chlorunterschub bis zu 20% Umlagerung im chlorierten Produkt nachzuweisen.

Das Eintreten des kurzlebigen Radikals R in ein Konkurrenzsystem, Umlagerungsreaktion neben Stabilisierung durch Wasserstoffentzug, bietet die Möglichkeit, die Konkurrenzkonstante  $k_{\text{Isom.}}/k_2$  für verschiedene Arylreste zu bestimmen. Damit ist



eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Wanderungsverhältnissen substituierter Phenylreste bei Radikalumlagerungen vorgezeichnet. Die Aldehyd-Decarbonylierung erscheint für dieses Vorhaben besonders geeignet, da sie mittels Gaschromatographie gut bestimmbare Produkte in 70–95% Ausbeute liefert.

## B. DIE PEROXYDKATALYSIERTE ALDEHYDDECARBONYLIERUNG

WINSTEIN und SEUBOLD<sup>4a)</sup> haben diese, früher nur photochemisch in der Gasphase durchgeführte Kettenreaktion<sup>11)</sup> erstmals in flüssiger Phase mit Di-tert.-butylperoxyd (DtBP) als Initiator untersucht und am Beispiel des  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyds (II) den Mechanismus formuliert (Formelschema (1)–(6)).

Die intermediär auftretenden Acylradikale III ließen sich beim Arbeiten in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit Benzoylperoxyd als Initiator als  $\beta$ -Phenyl-isovaleriansäurechlorid abfangen.

SEUBOLD<sup>4c)</sup> beschrieb das Ansteigen des Produktverhältnisses Isobutylbenzol/tert.-Butylbenzol von 1.3 auf 4.0 beim Übergang vom reinen Aldehyd (6.4 m) zur m Lösung in Chlorbenzol. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Konkurrenz zwischen der

<sup>7)</sup> S. WINSTEIN, R. HECK, S. LAPORTE und R. BAIRD, *Experientia* [Basel] **12**, 138 [1956].

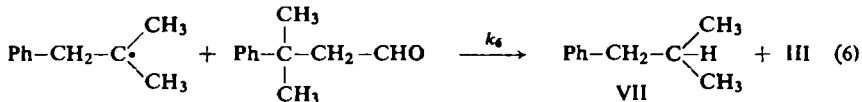
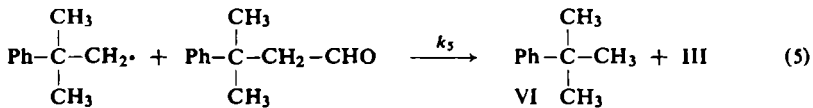
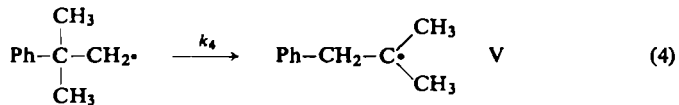
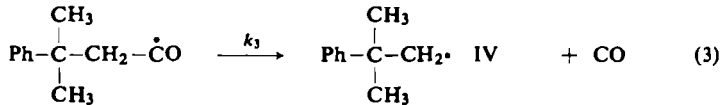
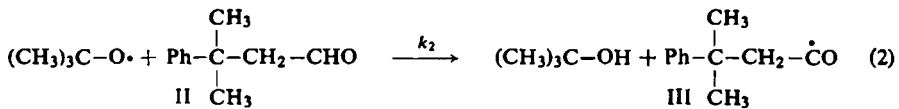
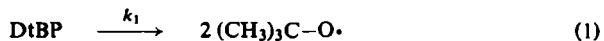
<sup>8)</sup> Das einzige Beispiel der Nachbargruppenbeteiligung bei der Homolyse einer Bindung findet sich bei J. C. MARTIN und W. G. BENTRUDE, *Chem. and Ind.* **1959**, 192.

<sup>9)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2142 [1939].

<sup>10)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 2742.

<sup>11)</sup> E. W. R. STEACIE, *Atomic and Free Radical Reactions*, S. 178 ff., Reinhold Publishing Corp. New York, N. Y. 1946.

unimolekularen Reaktion (4) und dem bimolekularen Wasserstoffzug (5). Das Abweichen von der exakten Proportionalität zwischen Umlagerungsverhältnis<sup>12)</sup>  $U$



und reziproker Aldehydkonzentration gemäß der Beziehung (7) wurde durch bevorzugtes Eintreten des stabileren tert. Radikals V in nicht erfaßte Kettenabbruchreak-

$$U = \frac{\text{Isobutylbenzol}}{\text{tert.-Butylbenzol}} = \frac{d[\text{Isobutylbenzol}]}{d[\text{tert.-Butylbenzol}]} = \frac{k_4}{k_5[\text{RCHO}]} \quad (7)$$

tionen gedeutet, welche bei niedriger Aldehydkonzentration an Bedeutung gewinnen. Mit Hilfe von Gl. (7) läßt sich jedoch nur bei konstanter Aldehydkonzentration eine vernünftige Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5$  ermitteln. Bei den bis zur vollständigen Decarboxylierung durchgeführten Versuchen<sup>4c)</sup> ändert sich diese im Zug der Reaktion vom Anfangswert bis 0, das Abweichen von der Proportionalität zwischen Umlagerungsverhältnis und reziproker Aldehydkonzentration ist daher zu erwarten.

Bevor diese Reaktion, unter Verwendung substituierter  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyde, für die Bestimmung von Wanderungsverhältnissen herangezogen werden konnte, mußte die Versuchsreihe von SEUBOLD<sup>4c)</sup> erweitert und eine unter den experimentellen Bedingungen gültige Gleichung für die Konkurrenzkonstante abgeleitet werden.

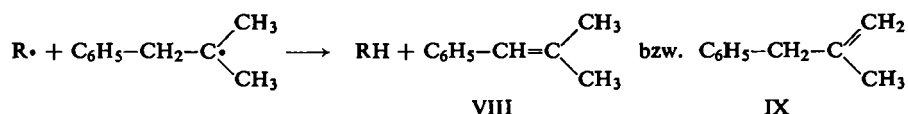
### C. BESTIMMUNG DER KONKURRENZKONSTANTE $k_4/k_5$

Nicht wiedergegebene, in Chlorbenzol durchgeführte Versuche lieferten schwankende, von der Peroxydkonzentration abhängige Ergebnisse. Durch Verfeinerung der gaschromatographischen Analyse bestätigte sich die Vermutung, daß gemeinsam mit

<sup>12)</sup> Als Umlagerungsverhältnis wird im folgenden das Verhältnis der vom  $\beta$ -Phenyl-tert.-butyl-Radikal V abgeleiteten Produkte zu den vom  $\beta$ -Phenyl-isobutyl-Radikal IV stammenden bezeichnet.

tert.-Butylbenzol kleine Mengen einer zweiten Substanz fast gleicher Retentionszeit aus der Kolonne eluiert wurden. Es handelt sich um Chlortoluole, die der radikalischen Substitution des Lösungsmittels durch aus dem Initiator gebildete Methylradikale entstammen<sup>13)</sup>. Die Verwendung verschiedener, hochwirksamer Kolonnen konnte die Homogenität der anderen eluierten Verbindungen beweisen. Der Übergang zum höher siedenden *o*-Dichlorbenzol beseitigt die Störung.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Decarbonylungsversuche, die mit  $\beta$ -Phenylisovaleraldehyd in *o*-Dichlorbenzol bei zwei Temperaturen durchgeführt wurden. Bei der anschließenden gaschromatographischen Analyse wurde auf die genaue Bestimmung des Isomerenverhältnisses besonderer Wert gelegt; die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden mit  $\pm 0.4\%$  erfaßt, bei den erstmalig nachgewiesenen olefinischen Kettenabbruchprodukten VIII und IX schwankt der Fehler zwischen 5 und 15%.



Tab. 1. Radikalische Decarbonylierung von  $\beta$ -Phenylisovaleraldehyd in *o*-Dichlorbenzol mit Di-tert.-butyl-peroxyd (DtBP)

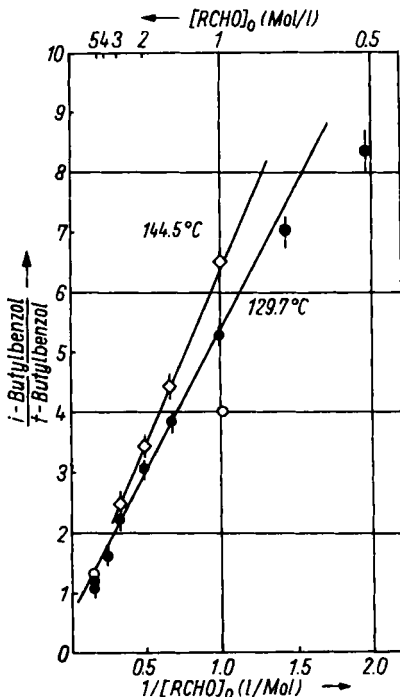
Aldehyd in Mol/l	Mol DtBP Mol Aldehyd	CO % d.Th.	CO Halbwerts- zeit (Min.)	Ausbeute an % d. Th.	Ausbeute an Kohlenwasserstoffen Zusammensetzung in %			
					Butylbenzol VI	Phenyl-isobuten- VII	IX	Phenyl-isobuten-(1) VIII
<b>A. Versuche bei 129.7°</b>								
6.40	0.190	100	—	95	47.2	52.1	0.3	0.4
6.40	0.200	100	110	90	48.7	50.5	0.3	0.5
4.00	0.203	100	95	93	38.2	61.2	0.3	0.3
3.01	0.182	—	—	73	31.4	67.8	0.4	0.4
2.04	0.200	100	140	76	24.9	74.0	0.5	0.6
1.50	0.217	97	165	75	20.8	76.5	1.3	1.4
1.01	0.300	100	155	70	16.0	80.8	1.6	1.6
1.01	0.200	98	180	71	15.8	80.2	1.9	2.1
0.70	0.291	96	155	66	12.5	81.8	2.6	3.1
0.51	0.670	91	140	56	10.7	78.4	5.3	5.6
<b>B. Versuche bei 144.5°</b>								
3.00	0.204	100	37	81	29.2	68.8	1.0	1.0
2.00	0.203	100	40	78	22.6	73.5	1.9	2.0
1.52	0.217	—	—	81	18.5	77.7	2.0	1.8
1.01	0.203	—	—	72	13.3	81.5	2.7	2.5

Die Ergebnisse stehen mit dem vorgeschlagenen Kettenmechanismus<sup>4a)</sup> gut im Einklang. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen ab, die der einzig isolierten Kettenabbruchprodukte, der Olefine, und die Halbwertszeit der CO-Entwicklung zu. In Abbild. 1 wurden die Ergebnisse nach Gl. (7) aufgetragen. Obwohl in einem begrenzten Bereich der Aldehyd-Anfangskonzentration

<sup>13)</sup> B. R. COWLEY, R. O. C. NORMAN und W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] 1959, 1779.

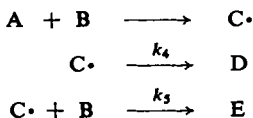
eine angenähert lineare Beziehung erfüllt ist, darf dies nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Gerade nicht den Nullpunkt schneidet, wie von Gl. (7) gefordert, und daß die in verdünnter Lösung bestimmten Werte stark abweichen. Der von SEUBOLD<sup>4c)</sup> erhaltene Wert für den reinen Aldehyd stimmt mit unseren Ergebnissen überein, der in 1 *m* chlorbenzolischer Lösung gefundene weicht dagegen erheblich von der Kurve ab. Wie bei unseren Versuchen in Chlorbenzol dürfte dies durch Einschleppen von Chlortoluolen in die tert.-Butylbenzol-Fraktion verursacht sein. Die Abwesenheit eines Lösungsmiteleinflusses wurde gesondert überprüft<sup>14)</sup>.

Für die Decarboxylierung reinen  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyds im Temperaturbereich zwischen 130 und 170° fand SEUBOLD innerhalb der Fehlergrenze  $60 \pm 3\%$  Umlagerung. Unsere Ergebnisse bei 144,5° finden sich in Tab. 1 und Abbild. 1. Sie zeigen eindeutig eine Erhöhung der Kurvensteigung, die durch  $k_4/k_5$  bestimmt wird, und damit eine höhere Aktivierungsenergie für die Umlagerung (4) an. Der früher festgestellte fehlende Temperatureinfluß erklärt sich zwanglos: Im Konzentrationsbereich des reinen Aldehyds (6,4 *m*) konvergieren die in Abbild. 1 aufgetragenen Geraden. Die von SEUBOLD abgeleitete Aktivierungsenergie der Phenylwanderung ist daher unzutreffend. Um die Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5$  zahlenmäßig erfassen zu können, mußte in Gl. (7) die Änderung der Aldehydkonzentration während der Decarboxylierung berücksichtigt werden.



Abbild. 1. Decarboxylierung von  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd in *o*-Dichlorbenzol.  $\circ$  von F. H. SEUBOLD bei 130° gefundene Werte

Das Konkurrenzsystem wurde dafür vereinfacht dargestellt:



wobei B =  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd,  $C \cdot$  =  $\beta$ -Phenyl-isobutyl-Radikal (IV), D = Isobutylbenzol, E = tert.-Butylbenzol ist.

Es gilt daher für die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe D und E:

$$\frac{dD}{dt} = k_4[C \cdot] \quad (8); \quad \frac{dE}{dt} = k_5[C \cdot][B] \quad (9);$$

<sup>14)</sup> C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2609 [1961], nachstehend.

und da zu jeder Zeit  $[B] = [B_0] - [E] - [D]$  ist, folgt

$$\frac{dE}{dt} = k_5 [C \cdot] ([B_0] - [E] - [D]) \quad (9')$$

sowie als Quotient von Gl. (8) und (9')

$$\frac{dD}{dE} = \frac{k_4}{k_5} \frac{1}{([B_0] - [E] - [D])} = \frac{r}{[B_0] - [E] - [D]} \quad (10)$$

wenn die Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5$  als  $r$  bezeichnet wird. Durch Integration mit der Randbedingung  $[E_0] = [D_0] = 0$  ergibt sich

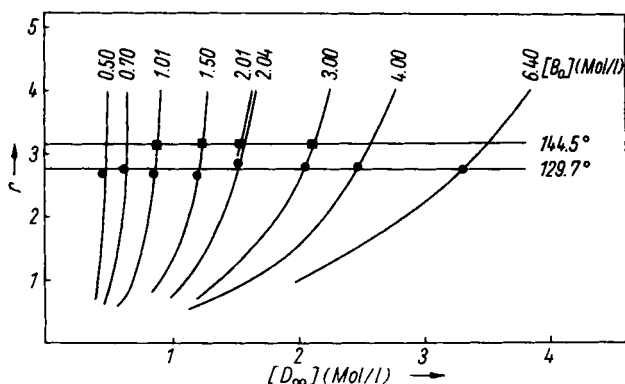
$$[E] + [D] = ([B_0] + r)(1 - e^{-[D]/r}) \quad (11)$$

Da am Ende der Reaktion  $[E_\infty] + [D_\infty] = [B_0]$  ist, läßt sich Gl. (11) in Gl. (12) umformen.

$$r \ln \frac{[B_0] + r}{r} = [D_\infty] \quad (12)$$

Da sich die Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5 = r$  nicht leicht algebraisch eliminieren läßt, wurde zu deren Ermittlung eine graphische Methode verwendet.

Betrachtet man in Gl. (12)  $r$  und  $[D_\infty]$  als Unbekannte, so kann man bei bekanntem  $[B_0]$  durch beliebige Wahl von  $r$  den entsprechenden  $[D_\infty]$ -Wert errechnen. Setzt man für  $r$  verschiedene Zahlen ein, die im Bereich des aus dem Experiment erwarteten Wertes liegen, so läßt sich der Kurvenverlauf von Gl. (12) graphisch darstellen. In gleicher Weise wurde für alle verwendeten Aldehyd-Anfangskonzentrationen  $[B_0]$  der Kurvenverlauf von Gl. (12) in Abbild. 2 aufgetragen. Der Ordinatenabschnitt der Stelle der Kurve, die dem experimentell bestimmten  $[D_\infty]$  entspricht, ist die Konkurrenzkonstante  $r$ . Um  $[D_\infty]$  zahlenmäßig festzulegen, wurden die gefundenen % Isomerisierung mit der Aldehyd-Anfangskonzentration multipliziert. Damit ist natürlich die Annahme verbunden, daß die Radikale IV und V gleichmäßig in die Nebenreaktionen eingehen.



Abbild. 2. Graphische Ermittlung der Konkurrenzkonstante  $r = k_4/k_5$  nach Gl. (12);  $B_0$  = Anfangskonzentration an Aldehyd

Abbild. 2 läßt erkennen, daß unabhängig von der Aldehydkonzentration bei gleicher Temperatur stets die gleiche Konkurrenzkonstante gefunden wird. Beim Erhöhen der Temperatur von  $129.7^\circ$  auf  $144.5^\circ$  steigt  $k_4/k_5$  von 2.76 auf 3.25 an.

Mit der Lösung der Kinetik des Konkurrenzsystems steht nun eine Methode zur Bestimmung von Wanderungsverhältnissen substituierter Phenylgruppen in der gleichen Reaktion bereit.

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danke ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit. FrI. S. EICHLER gilt mein Dank für ihre sorgfältige Mitarbeit an den Versuchen, Herrn Dr. H. RÜCHARDT für die Integration der Differentialgleichung. Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS sowie den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN MÜNCHEN schulde ich Dank für Chemikalienspenden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd*: In einer 1.2-m-Füllkörperkolonne fraktioniertes  *$\beta$ -Phenyl-isobutylchlorid* vom Sdp.<sub>12</sub> 96.0° und  $n_D^{20}$  1.5246 (Lit.<sup>15</sup>): 1.5250) wurde über die Grignard-Verbindung und deren Umsetzung mit *Orthoameisensäure-äthylester*<sup>3b</sup>) in 50% d. Th. Ausbeute in  *$\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyd* übergeführt. Da die Reaktion, wegen unvollständiger Umsetzung der Grignard-Verbindung, bei der Hydrolyse bisweilen unkontrollierbar exotherm verlief, wurde vorher der Äther durch Benzol ersetzt<sup>16</sup>). 10stdg. Kochen der benzolischen Suspension unter Rückfluß und Abdestillieren des Lösungsmittels vor der Hydrolyse garantierte stets eine vollständige Umsetzung. Der über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung gereinigte Aldehyd destillierte als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch bei 79°/0.6 Torr (Lit.<sup>4a</sup>): 86.5–87.5°/3 Torr),  $n_D^{20}$  1.5142 (Lit.<sup>4a</sup>): 1.5107). Die Verbindung wurde im Eisschrank unter Stickstoff aufbewahrt.



Das aus Methanol in farblosen kleinen Blättchen kristallisierende *Semicarbazon* schmolz bei 125.5–126°.



Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* kristallisierte aus Essigester/Äthanol in gelben Nadeln vom Schmp. 116–117°.



*$\beta$ -Phenyl-isobutylchlorid* sowie Methallylchlorid, das Ausgangsmaterial für dessen gut beschriebene Synthese<sup>15</sup>), standen bei Beginn der Arbeit nicht zur Verfügung. Wir arbeiteten deshalb eine bequeme, in sehr guter Ausbeute verlaufende Synthese aus, die wir kurz wiedergeben.

252 g (1.9 Mol) destilliertes *tert.-Butylbenzol* (VI)<sup>17</sup>), dessen Reinheit durch gaschromatographische Analyse sichergestellt war, wurden mit 240 g (1.8 Mol) käuflichem *Sulfurylchlorid* und einer Spatelspitze entwässertem Dibenzoyl-peroxyd 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Badtemperatur wurde dabei innerhalb 1.5 Stdn. von 120° auf 160° gesteigert und dann zwischen 170° und 180° gehalten. Das Abbrechen der Gasentwicklung zeigte das Ende der Reaktion an. Durch Vakuumfraktionierung in einer Füllkörperkolonne wurden folgende Hauptfraktionen erhalten:

1. Sdp.<sub>14</sub> 65–67°, 95 g VI (0.7 Mol)
2. Sdp.<sub>14</sub> 97–99°, 174 g  *$\beta$ -Phenyl-isobutylchlorid* (1.0 Mol), das sind 88% d. Th., bezogen auf verbrauchtes *tert.-Butylbenzol*.  $n_D^{20}$  1.5250. Das zurückgewonnene Ausgangsmaterial wurde ohne weitere Reinigung erneut in die Synthese eingesetzt.

<sup>15</sup>) W. T. SMITH, J. T. SELLAS in *Org. Syntheses* **32**, 90 [1952].

<sup>16</sup>) *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. VII/1, S. 65, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1954.

<sup>17</sup>) E. BERLINER und F. J. BONDHUS, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2355 [1946].

Die Abwesenheit von Phenyl-tert.-butylchlorid<sup>10)</sup> wurde durch Identität des IR-Spektrums mit dem einer authent. Probe<sup>15)</sup>, durch gaschromatographische Analyse in einer 2-m-Didecylphthalat-Stahlkolonne, sowie durch Hydrolyse der Grignard-Verbindung zu tert.-Butylbenzol<sup>18)</sup> bewiesen. Die Abwesenheit geringer Spuren Phenyl-tert.-butylchlorids würde die Aldehydsynthese (s. o.) zudem nicht stören, da dieses Halogenid in der Grignard-Reaktion zu über 90% zu Olefin, Kohlenwasserstoff und Dimerem führt<sup>18)</sup>.

### Synthesen der Vergleichsproben für die Gaschromatographie

*tert.-Butylbenzol* (VI) wurde mittels Friedel-Crafts-Reaktion<sup>17)</sup> oder durch Hydrolyse der Grignard-Verbindung aus  $\beta$ -Phenyl-isobutylchlorid gewonnen. Bei der Destillation über geschmolzenem Natrium lag der Sdp.<sub>760</sub> bei 168–169° (Lit.<sup>17)</sup>: 169°/760 Torr).  $n_D^{20}$  1.4930 (Lit.<sup>19)</sup>: 1.4924). Bei der gaschromatographischen Analyse (s. u.) wurde keine Verunreinigung festgestellt.

*Isobutylbenzol* (VII)<sup>20)</sup> wurde durch Wolff-Kishner-Reduktion aus Isobutyrophenon dargestellt und über Natrium fraktioniert. Sdp.<sub>760</sub> 168.5–169.5° (Lit.<sup>20)</sup>: 171.8–172°/760 Torr).  $n_D^{20}$  1.4853 (Lit.<sup>20)</sup>:  $n_D^{25}$  1.4840). In der Gaschromatographie erwies sich die Verbindung als einheitlich.

*3-Phenyl-isobuten-(1)* (IX): Da die Darstellung dieser Verbindung nur in einer nicht zugänglichen Literaturstelle<sup>21)</sup> beschrieben wurde, geben wir unsere Arbeitsweise wieder.

Der Grignard-Lösung aus 40 g (0.25 Mol) *Brombenzol* und 6.4 g Magnesium in 150 ccm Äther ließ man 23 g (0.25 Mol) *Methallylchlorid* (Sdp.<sub>760</sub> 69–70°), gelöst in 50 ccm Äther, langsam zutropfen. Nach 7stdg. Kochen unter Rückfluß hatte sich ein dicker Magnesiumsalz-Niederschlag abgeschieden. Durch Hydrolyse mit konz. wäbr. Ammoniumchlorid, Neutralwaschen und Trocknen der Ätherphase sowie Destillation in einer 50 cm langen engen Füllkörperkolonne wurden 20 g (60% d. Th.) IX vom Sdp.<sub>10</sub> 57–58°,  $n_D^{20}$  1.5075, erhalten (Lit.<sup>3a)</sup>: Sdp.<sub>33</sub> 78.5–79.5°,  $n_D^{20}$  1.5080). Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich. Da nach der Bildung der Grignard-Verbindung meist unverbrauchtes Magnesium vorhanden ist, empfiehlt es sich, einen Überschuß an Methallylchlorid zu verwenden, wie bei der Darstellung substituierter 3-Aryl-isobutene gefunden wurde.

Durch Wittig-Synthese<sup>22)</sup> aus *Triphenylphosphin-methylen* und *Methyl-benzyl-ke-ton*<sup>23)</sup> wurde die gleiche Verbindung in 23% Ausbeute dargestellt. Nach Zufügen des Ketons zum Ylen wurde 70 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Methanol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther (40–60°) ausgezogen. Die IR-Spektren der beiden Proben waren einheitlich und enthielten Banden bei 3075, 1650 und 885/cm in gutem Einklang mit der Struktur.

*1-Phenyl-isobuten-(1)* (VIII): Das Grignard-Reagens aus 61 g (0.5 Mol) *Isopropylbromid* und 12.5 g Magnesium in 500 ccm Äther wurde mit 47 g (0.4 Mol) *Benzaldehyd* umgesetzt. Nach 3 stdg. Kochen und Hydrolyse mit konz. wäbr. Ammoniumchlorid wurde das Lösungsmittel abgedampft und zur Entfernung überschüss. Benzaldehyds mit Hydrogensulfit ge-

18) C. RÜCHARDT und H. TRAUTWEIN, unveröffentlichte Ergebnisse. Über das Auftreten von kleinen Mengen  $\beta,\beta$ -Dimethyl-styrol und 2-Benzyl-propen bei dieser Reaktion und damit zusammenhängende Versuche wird gesondert berichtet.

19) H. C. BROWN und M. DUBECK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5608 [1959].

20) E. BERLINER und F. BERLINER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1196 [1949].

21) C. M. BUSS, J. V. KARABINOS, P. V. KUNZ und L. C. GIBBONS, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note 1021 (June 1946), zitiert von J. H. LAMNECK, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1106 [1954].

22) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959], Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Alkoholatmethode, S. 264.

23) P. L. JULIAN und J. J. OLIVER, in Org. Syntheses II, 391 [1943].



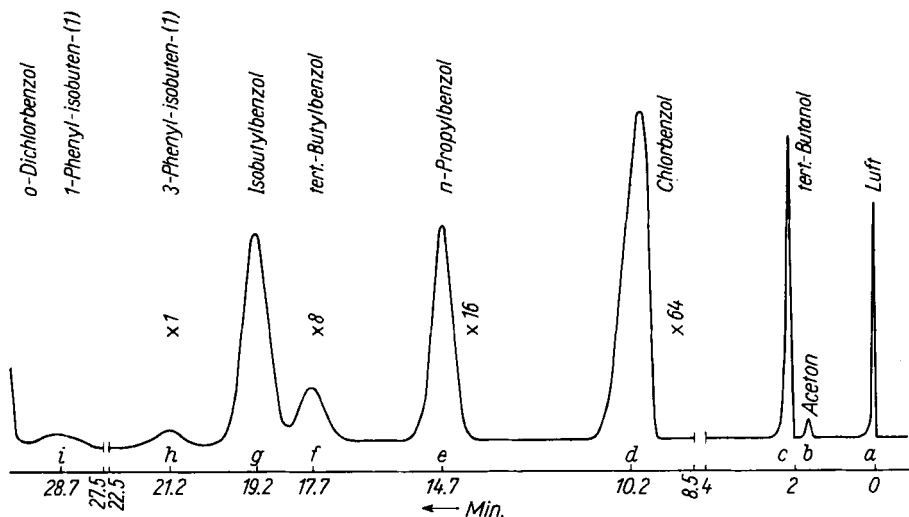
schüttelt. Aufnahmen in Äther, Neutralwaschen und Destillation führten zu 48 g (71 % d. Th.) Isopropyl-phenyl-carbinol vom Sdp.<sub>13</sub> 110–111° (Lit.<sup>24</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 112–113°).

Zur Wasserabspaltung wurden 22 g Carbinol in 25 cm Acetanhydrid mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Hydrolyse des Anhydrids in warmem Wasser und Neutralisation wurde mit Petroläther (40–60°) ausgezogen und in einer 1-m-Podbielnak-Kolonne fraktioniert. Bei 70.5–71.5°/12 Torr destillierten 17 g (88 % d. Th.) farblose Flüssigkeit mit  $n_D^{20}$  1.5370 (Lit.<sup>3a</sup>): 1.5365). Das Produkt war gaschromatographisch einheitlich und zeigte IR-Banden bei 1655 und 835/cm.

### Durchführung der Decarboxylierungsversuche

**Reinheit der Reagenzien:** Technisches *o*-Dichlorbenzol wurde durch Vakuumfraktionierung in einer versilberten 120-cm-Füllkörperkolonne von Isomeren befreit. Nur gaschromatographisch einheitliche Fraktionen wurden als Lösungsmittel verwendet.  $n_D^{20}$  1.5506. Di-tert-butylperoxyd wurde in einer 30-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert und siedete bei 37°/48 Torr.  $n_D^{20}$  1.3879 (Lit.<sup>25</sup>): 1.3890).

**Gaschromatographische Analyse:** Es wurde ein Fraktometer 116 der Firma Perkin-Elmer verwendet, bestückt mit 6 m langen Kupferkolonnen (äußerer  $\varnothing$  0.6 mm), die als stationäre Phase entweder Flexol 8N8 40 : 100 auf 42–60 mesh C-22 firebrick oder Apiezon L auf 42 bis 60 mesh C-22 firebrick der Firma Beckman Instruments, München, enthielt. Die Registrierung geschah auf einem Philips Streifenschreiber Type PR 2210 A/21 5 mV. Die meisten Analysen wurden bei 190° oder 160° durchgeführt unter Verwendung eines Hitzdraht-Detektors mit Wasserstoff als Trägergas. Ein typisches Chromatogramm zeigt Abbild. 3.



Abbild. 3. Gaschromatographische Trennung der Decarboxylierungsprodukte von  $\beta$ -Phenylisovaleraldehyd. Flexol 8N8 40 : 100 auf 42–60 mesh firebrick.  $H_2$  mit Strömungsgeschwindigkeit 20 Nml/Min., 190°, 1.5 Atm Druck

Die quantitative Bestimmung der Komponenten wurde durch Vermessen der Bandenflächen vorgenommen. Dies geschah entweder durch Wiegen der ausgeschnittenen Banden

24) J. B. CONANT und H. BLATT, J. Amer. chem. Soc. 50, 551 [1928].

25) A. V. TOBOLSKY und R. B. MESROBIAN, Organic Peroxides, S. 20, Interscience Publishers, New York 1954.

oder nach der Methode von CREMER<sup>26)</sup> durch Bildung des Produktes aus Bandenhöhe und Bandenbreite in halber Höhe. Die Verwendung dieser Näherungsmethode war gerechtfertigt, da es sich stets um symmetrische GAUSSKURVEN handelte. Die Übereinstimmung der beiden Verfahren war innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0.2\%$  genau. Nachdem in Chromatogrammen künstlicher Gemische die Gültigkeit der Beziehung, daß jede der untersuchten Verbindungen in gleicher Menge eine gleichgroße Bandenfläche ergibt, überprüft worden war, wurde die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach der Verhältnismethode<sup>26)</sup>, die Gesamtausbeute durch die Markierungsmethode<sup>26)</sup> ermittelt. Als Markierer diente *n*-Propylbenzol.

*Versuchsdurchführung:* Da alle Versuche gleichartig durchgeführt wurden, begnügen wir uns mit der eingehenden Beschreibung eines Beispiels. Die analytischen Daten aller Versuche finden sich in Tab. 1.

Ein 5-ccm-Meßkölbchen, in das 1.629 g Aldehyd eingewogen waren, wurde mit *o*-Dichlorbenzol bis zur Marke aufgefüllt. 4.00 ccm der Lösung wurden in ein 10-ccm-Schliffkölbchen pipettiert, das einen mit Schliffkappe und Stahlfedern verschließbaren seitlichen Ansatz besaß. Nach Aufsetzen eines 20 cm langen Liebigkühlers (0.8 cm innerer  $\varnothing$ ), an den über einen 30 cm langen PVC-Schlauch und Dreivegehahn eine 250-ccm-Gasbürette (unterteilt in 0.5 ccm) angeschlossen war, wurde die Lösung zur Temperaturkonstanz 5 Min. im Ölthermostaten bei  $144.5 \pm 0.3^\circ$  gehalten. Durch den seitlichen Ansatz wurde mittels einer in 2/1000 ccm unterteilten Pipette 0.300 ccm DtBP eingeführt, der Ansatzstutzen wurde verschlossen und der Dreivegehahn zum Gasometer geöffnet. Druck und Temperaturschwankungen wurden bei der Gasmessung nicht berücksichtigt. Tab. 2 enthält die Daten der CO-Bestimmung.

Tab. 2. Geschwindigkeit der CO-Entwicklung bei der Decarbonylierung von  $\beta$ -Phenylisovaleraldehyd bei  $144.5^\circ$  in 2 *m* Lösung in *o*-Dichlorbenzol

<i>t</i> (Min.)	0	25	35	45	55	65
ccm Gas	0	74	95	112	126	137
<i>t</i> (Min.)	91	120	145	163	250	450
ccm Gas	158	172	181	186	201	207

Das Gas bestand zu über 90% aus CO, da die Bildung größerer Mengen Methan aus dem Initiator unwahrscheinlich ist. Eine bei ähnlichen Versuchen durchgeführte Gasanalyse<sup>3b)</sup> rechtfertigt diese Annahme. Ein in geschlossenem Rohr durchgeführter Decarbonylierungsversuch ergab das Verhältnis tert.-Butanol : Aceton  $\approx 5$ . 207 ccm CO entsprechen 103% d. Th.

Das abgekühlte Reaktionsgefäß wurde gewogen, die Differenz zum Leergewicht ergab 4.72 g Produkt. Davon wurden 204.1 mg, vermischt mit 17.7 mg *n*-Propylbenzol als Markierer, zur gaschromatographischen Analyse eingesetzt. Die relativen Flächenwerte des Chromatogramms finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Bandenflächen der gaschromatographischen Analyse

Verbindung	Fläche (cm <sup>2</sup> )	Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches in %
<i>n</i> -Propylbenzol	39.3	
tert.-Butylbenzol (VI)	16.3	22.6
Isobutylbenzol (VII)	53.2	73.5
3-Phenyl-isobuten-(1) (IX)	1.3	1.95
1-Phenyl-isobuten-(1) (VIII)	1.3	1.95

Unter Verwendung des Markierers *n*-Propylbenzol errechnet<sup>26)</sup> sich die Gesamtausbeute zu 78.5% d. Th.

<sup>26)</sup> E. BAYER, Gaschromatographie, S. 47–48, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959.