

## CHRISTOPH RÜCHARDT

## Radikalumlagerungen, II

Wanderungsverhältnisse substituierter Phenylreste bei der Decarbonylierung von  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 22. März 1961)

Die in *p*-Stellung durch Cl-, CH<sub>3</sub>O- und CH<sub>3</sub>- substituierten  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyde III–V wurden dargestellt und bei verschiedenen Aldehyd-Anfangskonzentrationen der peroxydkatalysierten Decarbonylierung unterworfen. Die gefundenen relativen Wanderungsverhältnisse, *p*-Chlorphenyl 1.82, unsubst.  $\equiv$  1.0, *p*-Tolyl 0.65, *p*-Methoxy-phenyl 0.35 folgen angenähert einer Hammett-Beziehung mit  $\rho \approx +1$ . Es wird die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand dieser intramolekularen radikalischen aromatischen Substitution angenommen.

## A. WANDERUNGSVERHÄLTNISSE SUBSTITUIERTER PHENYLGRUPPEN

Die abgestufte Neigung substituierter Phenylreste, in *Carbonium-Umlagerungen* zu wandern, wurde bei zahlreichen Reaktionen untersucht<sup>1)</sup>. Daß diese Isomerisierungen über eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution verlaufen, ist gut bewiesen. Wanderungsverhältnisse in *Sextett-Umlagerungen* sowie relative *RG*-Konstanten elektrophiler aromatischer Substitutionen folgen linearen Beziehungen mit  $\sigma^+$ <sup>2)</sup>.

Weit weniger Ergebnisse liegen über den Substituenteneinfluß auf Carbanionen-Umlagerungen vor. Die Wanderung der Benzylgruppe in der *Stevens-Umlagerung*<sup>3)</sup> wird durch elektronenanziehende Substituenten erleichtert, durch elektronenabstoßende erschwert. K. B. WIBERG und B. I. ROWLAND<sup>4)</sup> stellten für die Wanderungstendenzen substituierter Phenylgruppen in der Isomerisierung der *N*-Phenyl-benzimino-aryläther eine lineare Beziehung zur *RG* der aromatischen nucleophilen Substitution *p*-substituierter *o*-Nitro-brombenzole durch Piperidin<sup>5)</sup> fest.



H. E. ZIMMERMAN und A. ZWEIG<sup>6)</sup> beobachteten bei der Isomerisierung des 2-Phenyl-2-[*p*-tolyl]-propyllithiums ein Wanderungsverhältnis Phenyl/*p*-Tolyl = 11 und schlossen daraus auf eine Umlagerung im Carbanion.

1) D. J. CRAM, in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 264 ff., John Wiley and Sons, N. Y. 1956.

2) Y. OKAMOTO und H. C. BROWN, *J. org. Chemistry* **22**, 485 [1957].

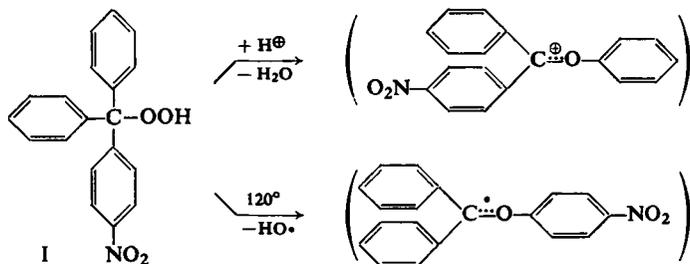
3) T. S. STEVENS, *J. chem. Soc. [London]* **1930**, 2107; T. THOMPSON und T. S. STEVENS, ebenda **1932**, 55, 69.

4) K. B. WIBERG und B. I. ROWLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2205 [1955].

5) E. BERLINER und L. C. MONACK, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1574 [1952].

6) *Chem. Engng. News* **38**, No. 16, 65 [1960]; *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1196 [1961].

Die Wanderungsverhältnisse substituierter Phenylreste in *Radikalumlagerungen* sind noch nicht eingehend untersucht. Als erste stellten P. D. BARTLETT und J. D. COTTMAN<sup>7)</sup> eine raschere Wanderung von *p*-Nitro-phenyl bei der Thermolyse des Diphenyl-*p*-nitrophenyl-methylhydroperoxyds (I) fest, beim säurekatalysierten Zerfall dagegen entstand Phenol. Nebenreaktionen sowie analytische Schwierigkeiten erlaubten jedoch hier wie in späteren Arbeiten anderer Autoren lediglich halbquantitative Untersuchungen.

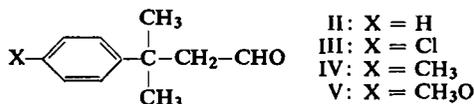


So bestimmten M. S. KHARASCH und Mitarbb.<sup>8)</sup> beim thermischen Zerfall von Triaryl-methyl-tert.-butyl-peroxyden in Cumol angenäherte Wanderungstendenzen für  $\alpha$ -Naphthyl ( $\sim 6$ ), *p*-Biphenyl ( $\sim 6$ ) und *p*-Tolyl ( $\sim 1$ ), bezogen auf die Phenylwanderung ( $\equiv 1$ ). W. H. URRY und N. NICOLAIDES<sup>9)</sup> fanden bei der peroxydkatalysierten Decarbonylierung von  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleraldehyd sowie der KHARASCH-Reaktion von  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isobutylchlorid mit Äthylmagnesiumbromid und Kobalt(II)-chlorid je 50% Umlagerung; aus dem Vergleich mit den analogen unsubstituierten Verbindungen<sup>10)</sup> folgte als Wanderungsverhältnis *p*-Tolyl/Phenyl = 1.

Die Übereinstimmung des Isomerisierungsgrades in *verschiedenen Reaktionen* kann nur durch Zufall bedingt sein und besagt lediglich, daß die mit der Umlagerung konkurrierende Stabilisierung durch Wasserstoffentzug<sup>11,12)</sup> in beiden Reaktionssystemen etwa gleich schnell ist. Das von URRY abgeleitete Wanderungsverhältnis muß als quantitative Aussage in Zweifel gezogen werden; wir stellten bei der Nacharbeit fest, daß die Ausgangsverbindungen nicht isomerenfrei waren (s. Versuchsteil).

#### B. SYNTHESEN ISOMERENFREIER $\beta$ -ARYL-ISOVALERALDEHYDE

Voraussetzung für die Bestimmung von Wanderungsverhältnissen bei der Decarbonylierung der  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyde II–V war die Synthese isomerenfreier Ausgangsverbindungen.



<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 3095 [1950].

<sup>8)</sup> M. S. KHARASCH, A. C. POSHKUS, A. FONO und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry **16**, 1458 [1951].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 5163 [1952].

<sup>10)</sup> a) S. WINSTEIN und F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 [1947]; b) W. H. URRY und M. S. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1438 [1944].

<sup>11)</sup> a) F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2532 [1953]; b) S. WINSTEIN, R. HECK, S. LAPPORTE und R. BAIRD, Experientia [Basel] **12**, 138 [1956].

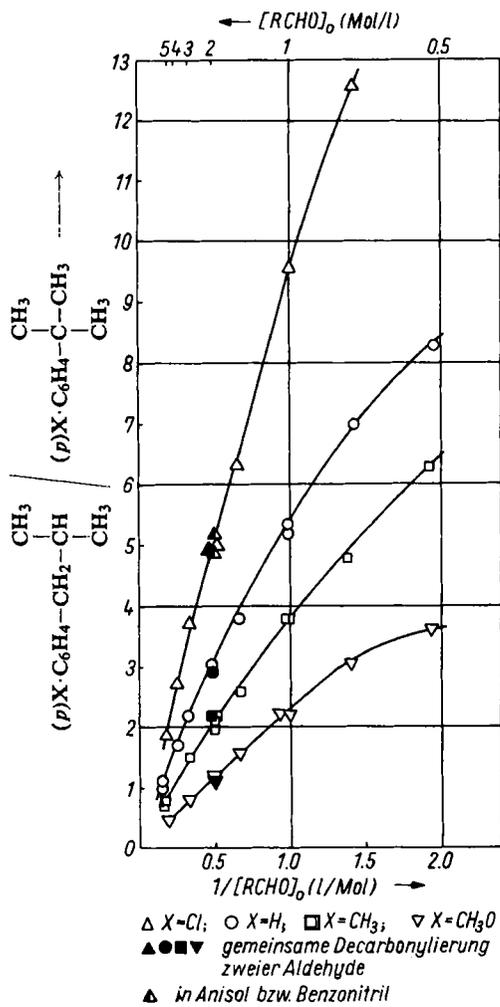
<sup>12)</sup> C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **94**, 2599 [1961], vorstehend.



## C. BESTIMMUNG DER WANDERUNGSVERHÄLTNISS

In der vorhergehenden Arbeit<sup>12)</sup> war die kinetische Gleichung für das bei der Decarboxylierung der  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyde auftretende Konkurrenzsystem a), b) (S. 2613)

abgeleitet worden. Durch Decarboxylierung der substituierten Aldehyde III–V sollten deren Konkurrenzkonstanten  $r$  und damit ihre relativen Wanderungsverhältnisse bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser in Chlorbenzol durchgeführten Versuche finden sich in Tab. 1. Die Halbwertszeit der CO-Entwicklung, die Ausbeute an Olefinen bzw. die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen folgen etwa der gleichen Abhängigkeit von der Aldehyd-Anfangskonzentration, wie sie für den unsubstituierten Aldehyd gefunden wurde<sup>12)</sup>. In Abbild. 1 ist die Abhängigkeit des Umlagerungsverhältnisses  $U$ <sup>16)</sup> von der reziproken Aldehydkonzentration graphisch dargestellt. Wie beim unsubstituierten Aldehyd<sup>12)</sup> erhält man anfangs schwach, dann stark gekrümmte Kurven, die bei hoher Aldehydkonzentration konvergieren. Daraus ist ersichtlich, warum URRY und NICOLAIDES<sup>9)</sup> für die Aldehyde II und V das gleiche Umlagerungsverhältnis fanden. Die Versuche wurden mit den reinen Aldehyden durchgeführt, also im Konzentrationsbereich, in dem der Substituenteneinfluß vernachlässigbar klein ist.

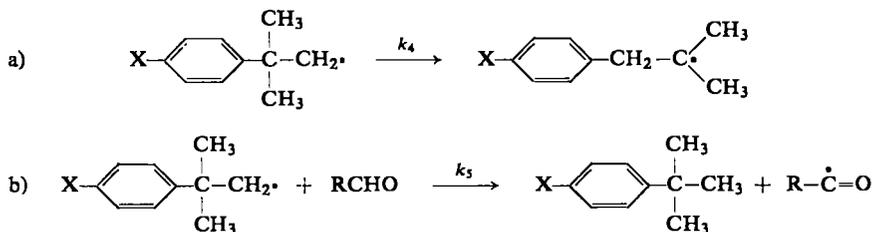


Abbild. 1

Decarboxylierung von  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyden bei 129.7° in Chlorbenzol

mentellen Ergebnisse wurden Konkurrenzkonstanten für die Aldehyde III–V gefunden, deren Größe unabhängig von der Aldehydkonzentration ist. Die Werte sind in Tab. 4 aufgeführt, die graphische Darstellung findet sich in Abbild. 2.

<sup>16)</sup> 1. c.<sup>12)</sup>, Fußnote 12.



$$(1) \quad r \ln \frac{[B_0] + r}{r} = [D_\infty]$$

$[B_0]$  = Aldehyd-Anfangskonz.  
 $[D_\infty]$  = Endkonz. an subst. Isobutylbenzol  
 $r$  = Konkurrenzkonstante  $k_4/k_5$

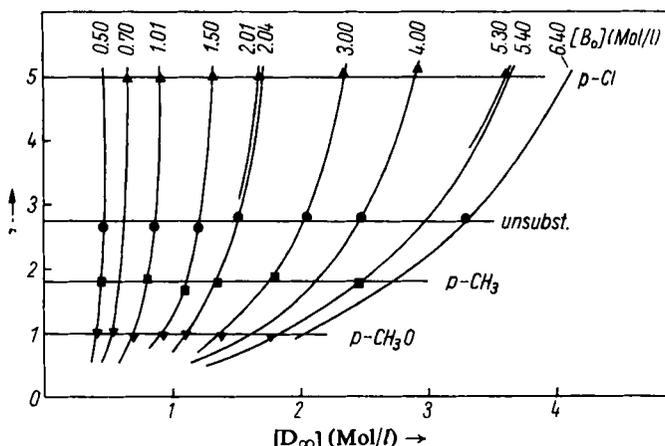
Tab. 1. Radikalische Decarboxylierung von  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyden in Chlorbenzol mit Di-tert.-butyl-peroxyd bei 129.7°

Aldehyd. Mol/l	Mol DtBP Mol Aldehyd.	CO		Ausbeute an Kohlenwasserstoffen Zusammensetzung in %				
		% d.Th.	Halb- wertszeit*) (Min.)	Summe % d.Th.	Tert.- butyl-aromat	Iso-	3-Aryl-	1-Aryl- isobuten-(1)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (IV)								
5.40	0.20	93	155	91	56.2	43.0	0.4	0.4
5.40	0.52	99	125	—	58.0	41.0	0.4	0.6
3.00	0.21	100	150	82	39.8	59.2	0.5	0.5
2.00	0.20	99	150	81	32.5	65.5	0.8	1.2
1.96	0.21	90	155	76	32.4	66.0	0.7	0.9
1.50	0.22	94	190	75	27.7	70.8	0.7	0.8
1.03	0.20	90	200	74	20.9	76.2	1.3	1.6
1.00	0.21	90	205	73	20.8	76.5	1.5	1.2
0.73	0.21	87	250	72	17.2	78.0	2.8	2.0
0.52	0.79	—	200	70	12.7	80.3	3.4	3.6
<i>p</i> -Cl (III)								
5.30	0.20	100	100	85	34.9	64.4	0.1	0.6
4.02	0.20	100	95	86	26.8	72.0	0.1	1.1
3.00	0.21	88	120	77	21.4	76.9	0.6	1.1
2.01	0.20	100	150	73	16.8	81.4	0.6	1.2
1.53	0.20	100	170	72	13.6	84.7	0.5	1.2
1.00	0.20	92	180	70	9.5	87.3	1.5	1.7
0.70	0.29	100	190	70	7.5	88.2	1.4	2.9
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O (V)								
5.40	0.19	100	90	90	67.3	31.9	0.2	0.6
3.02	0.21	87	85	85	54.4	44.5	0.3	0.8
2.01	0.20	100	115	88	45.5	52.1	0.8	1.6
1.51	0.22	100	130	86	38.8	59.0	1.1	1.1
1.08	0.19	93	160	76	31.1	65.1	1.7	2.1
1.00	0.20	100	135	80	31.0	65.8	1.3	1.9
0.72	0.23	100	160	77	24.6	71.3	1.9	2.2
0.52	0.79	—	90	63	21.6	69.3	3.8	5.3

\*) Halbwertszeit der CO-Entwicklung

Die  $r$ -Werte drücken relative Wanderungstendenzen der Arylreste aus unter der Annahme, daß der Lösungsmittelwechsel von Chlorbenzol zu *o*-Dichlorbenzol beim

unsubstituierten Aldehyd ohne Einfluß geblieben und  $k_5$ , die RG-Konstante der mit der Umlagerung konkurrierenden Kettenfortpflanzungsreaktion b) (S. 2613), unabhängig vom Substituenten bei allen Aldehyden gleich groß ist.



Abbild. 2. Ermittlung der Konkurrenzkonstante  $r$  aus Gl. (1)

In Tab. 2 wird gezeigt, daß die Umlagerungstendenz von verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln nicht beeinflußt wird. In Chlorbenzol, Anisol und Benzonnitril wurde für den Aldehyd III innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Gemisches gefunden. Dies spricht gegen das Auftreten von Radikalkomplexen mit dem Lösungsmittel<sup>17)</sup>. Dekalin hingegen drängt die Isomerisierung zurück, da es als guter H-Donator das Konkurrenzsystem über ein verändertes  $k_5$  beeinflußt.

Tab. 2. Decarbonylierung von 2.00 m  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isovaleraldehyd bei 129.7° in verschiedenen Lösungsmitteln mit 0.20 Mol Di-tert.-butyl-peroxyd/Mol Aldehyd

Lösungsmittel	CO		Ausbeute an Kohlenwasserstoffen Zusammensetzung in %				
	% d.Th.	Halbwertszeit (Min.)	Summe % d.Th.	Tert.-butyl-aromat	Iso-	3-Aryl-	1-Aryl-
Chlorbenzol	100	150	73	16.8	81.4	0.6	1.2
Anisol	98	155	70	16.8	81.9	0.3	1.0
Benzonnitril	100	145	83	16.1	82.5	0.5	0.9
Dekalin	71	230	67	27.6	71.7	0.7	—

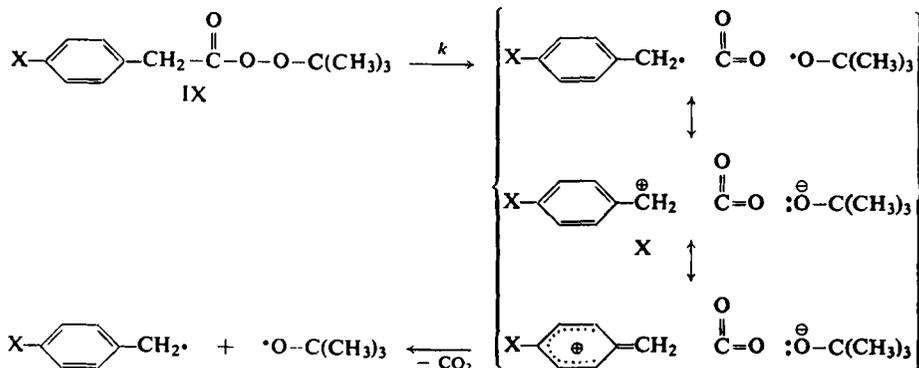
Die Annahme, daß  $k_5$  unabhängig vom Substituenten für alle eingesetzten Aldehyde gleich groß ist, lag nahe. Polare Effekte über so große Entfernungen sind bei Radikalreaktionen unbekannt.

Der Substituenteneinfluß auf den thermischen Zerfall substituierter Phenylessigsäure-pertert.-butylester IX folgt einer  $\sigma^+$ -Beziehung<sup>18)</sup>. Dies wurde durch Beteiligung der polaren Grenzformeln X am Übergangszustand erklärt.

<sup>17)</sup> G. A. RUSSEL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4997, 5002 [1958].

<sup>18)</sup> P. D. BARTLETT und C. RÜCHARDT, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2646 [1960].

Obwohl die partielle positive Ladung in X einen induktiven und mesomeren Substituenteneinfluß ermöglicht, wird nur  $\rho \sim -1$  gefunden.



Bei der Kettenfortpflanzung (b) von S. 2613) der Aldehyd-Decarbonylierung, deren  $RG$  durch  $k_5$  bestimmt wird, entsteht das neue Radikalzentrum um zwei C-Atome weiter vom aromatischen Kern entfernt. Da die Entfaltung eines Resonanzeffektes ausgeschlossen ist und der induktive Effekt mit dem Quadrat des Abstandes abnimmt, sollte  $\rho \approx 0$  erwartet werden.

Bei ähnlichen Versuchen diskutierte J. W. WILT<sup>19)</sup> den Einfluß verschiedener Aldehyde auf  $k_5$ , indem er als Kriterium für dessen Größe die Geschwindigkeit der nichtkatalysierten Aldehyd-Autoxydation heranzog. Dieser Vergleich mit den nur qualitativ durchgeführten Versuchen ist unzulänglich, weil die  $RG$  der Autoxydationsreaktion durch viele andere Faktoren bestimmt wird. Wir verfolgten die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der nichtkatalysierten Autoxydation der  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyde und fanden stark abweichende Ergebnisse (s. Versuchsteil).

Um zu überprüfen, ob sich der Substituenteneinfluß auf  $k_4$  beschränkt, decarbonylierten wir jeweils 2 Aldehyde gemeinsam. Jeder Aldehyd lag dabei in  $m$  Lösung vor; die Gesamtkonzentration an Aldehyd war demnach  $2m$ . Falls die beiden Aldehyde sich

Tab. 3. Gemeinsame Decarbonylierung zweier  $p$ -[X-Phenyl]-isovaleraldehyde in Chlorbenzol bei 129.7° in Gegenwart von 0.20 Mol Di-tert.-butyl-peroxyd/Mol Aldehyd

X	Aldehyd Mol/l	CO		Ausbeute an Kohlenwasserstoffen				
		% d.Th.	Halbwertszeit (Min.)	Summe % d.Th.	Zusammensetzung in %			
					Tert.-butyl-aromat	Iso-	3-Aryl-	1-Aryl-
							isobuten-(1)	
H <sup>*)</sup>	2.04	100	140	76	24.9	74.0	0.5	0.6
H <sup>*)</sup>	1.00	100	115	73	25.8	72.2	0.8	1.2
CH <sub>3</sub> O <sup>*)</sup>	1.02			85	46.0	50.9	1.1	2.0
CH <sub>3</sub> O	2.01	100	115	88	45.5	52.1	0.8	1.6
CH <sub>3</sub>	2.00	97	155	81	32.4	66.0	0.6	1.0
CH <sub>3</sub>	1.00	98	155	80	31.8	66.9	0.4	0.9
Cl	1.02			80	17.1	81.7	0.4	0.8
Cl	2.01	100	150	73	16.8	81.4	0.6	1.2

<sup>\*)</sup> in  $\sigma$ -Dichlorbenzol

<sup>19)</sup> J. W. WILT und H. PHILIP HOGAN, J. org. Chemistry 25, 891 [1960].

in  $k_5$  der Reaktion b) von S. 2613 und damit auch in  $k_2$  der Reaktion (2)<sup>12)</sup> um den Faktor  $> 100$  unterscheiden, würden sie praktisch unabhängig hintereinander zerfallen. Das Umlagerungsverhältnis sollte dem in 1 *m* Lösung bestimmten nahekommen. Unterscheiden sich die beiden Partner jedoch nicht in  $k_5$ , so kann ein Aldehyd den anderen in Reaktion b) von S. 2613 voll ersetzen. Das erwartete Umlagerungsverhältnis sollte dem in 2 *m* Lösung gemessenen entsprechen. Die in Tab. 3 und Abbild. 1 wiedergegebenen Versuche lehren, daß jeweils das den 2 *m* Lösungen des reinen Aldehyds entsprechende Umlagerungsverhältnis gefunden wurde. Die Konkurrenzkonstanten  $r$  entsprechen daher direkt den relativen Wanderungsverhältnissen der Arylgruppen.

#### D. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Wanderungstendenzen bei Sextett-Umlagerungen laufen den partiellen *RG*-Konstanten der elektrophilen Substitution an entsprechenden Positionen des Aromaten parallel<sup>2)</sup>. Gilt Entsprechendes für radikalische Umlagerungen und Substitutionen?

Die relativen *RG*-Konstanten der radikalischen Phenylierung<sup>20)</sup> (Tab. 4) zeigen wie unsere Wanderungsverhältnisse nur einen relativ geringen Substituenteneinfluß.

Tab. 4. Substituenteneinfluß auf radikalische aromatische Substitutionen

Substituent	Wanderungsverhältnis <sup>a)</sup>	Phenylierung <sup>b)</sup>	Methylierung <sup>c)</sup>
H	1.00	1.0	1.0
Cl	1.82	1.3	4.2
CH <sub>3</sub>	0.65	1.4	
CH <sub>3</sub> O	0.35	1.1	0.6

a) Ergebnisse dieser Arbeit. b) Partielle *RG*-Faktoren der Phenylierung in *p*-Stellung<sup>20)</sup>. c) Methyl-Affinitäten der Aromaten<sup>21)</sup>.

Während jedoch bei der Phenylierung die Zweitsubstitution stets erleichtert ist, entspricht unsere Reihe  $\text{Cl} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{O}$  abgeschwächt derjenigen, die man bei nucleophilen Substitutionen<sup>5)</sup> findet. Die Radikalumlagerung entspricht weniger der radikalischen Phenylierung als vielmehr einer Alkylierung. Leider wurden partielle *RG*-Konstanten dieser Vergleichsreaktion noch nicht vermessen. In Tab. 4 konnten daher lediglich die von M. SZWARC<sup>21)</sup> bestimmten Methyl-Affinitäten substituierter Benzole aufgenommen werden. Sie wurden aus der unterschiedlichen Methanausbeute bei der Zersetzung von Diacetyl-peroxyd in 2-Methylheptan bzw. der Lösung des Aromaten in 2-Methylheptan ermittelt. Die von B. R. COWLEY, R. O. C. NORMAN und W. A. WATERS<sup>22)</sup> untersuchten Orientierungsregeln der radikalischen Methylierung können wegen zu unterschiedlicher Versuchsbedingungen nicht zur Ableitung partieller *RG*-Faktoren herangezogen werden. Es ist jedoch ersichtlich, daß die Methyl-Affinitäten in gleicher Richtung vom Substituenten beeinflusst werden wie die Wanderungsverhältnisse bei der Radikalumlagerung:

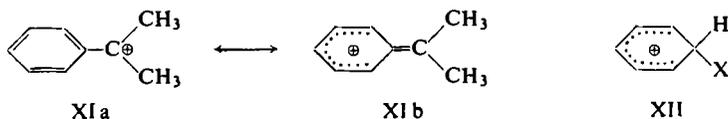
20) D. R. AUGOOD und G. H. WILLIAMS, Chem. Reviews 57, 123 [1957].

21) W. J. HEILMAN, A. REMBAUM und M. SZWARC, J. chem. Soc. [London] 1957, 1127.

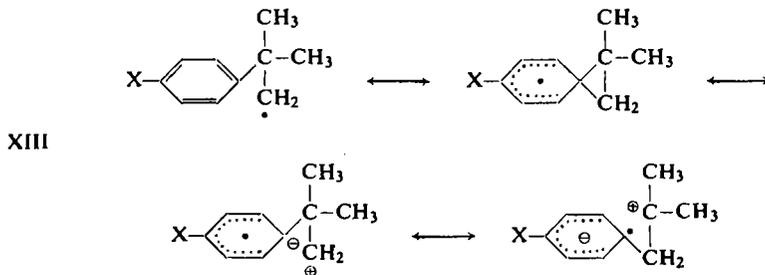
22) J. chem. Soc. [London] 1959, 1799.

Cl- erleichtert,  $\text{CH}_3\text{O}$ - erschwert die Reaktion. Da radikalische Methylierungen meist in sehr schlechter Ausbeute verlaufen, dürfte unsere Methode zur Bestimmung des Substituenteneinflusses bei radikalischen Alkylierungen überlegen sein.

Gegen  $\sigma$  aufgetragen, folgen die Wanderungsverhältnisse leidlich einer HAMMETT-Beziehung mit  $\rho \sim +1$ ; weitere Werte müssen die Gültigkeit allerdings erst bestätigen. Ähnliche polare Effekte sind bei Radikalreaktionen nicht ungewöhnlich<sup>18,23)</sup> und werden meist durch Beteiligung ionischer Grenzstrukturen am Übergangszustand erklärt. Die Stabilisierung einer positiven Ladung in Benzylstellung (XIa, b) ist der Stabilisierung des Übergangszustandes XII der elektrophilen aromatischen Substitution weitgehend analog, wie mit der Ableitung der  $\sigma^+$ -Skala<sup>2)</sup> aus den Solvolysengeschwindigkeiten substituierter Cumylchloride gezeigt wurde.



Der sich in den Wanderungstendenzen offenbarende polare Effekt wird daher am besten, analog dem Peresterzerfall<sup>18)</sup>, durch Beteiligung polarer Grenzstrukturen XIII am Übergangszustand verständlich.



Man muß daher erwarten, daß radikalische aromatische Substitutionen einem unterschiedlichen Substituenteneinfluß unterliegen, je nachdem das angreifende Radikal elektronegativen ( $\text{Cl}^{\cdot}, \text{HO}^{\cdot}$ ) oder elektropositiven (Alkyl $^{\cdot}$ ) Charakter gegenüber dem aromatischen Reaktionspartner besitzt.

Der Substituenteneinfluß darf zur Unterscheidung der radikalischen Substitution von elektrophiler bzw. nucleophiler aromatischer Substitution nur mit Vorsicht herangezogen werden. Die Größe des Effektes ist dabei bedeutsamer als dessen Richtung.

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danke ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Frl. S. EICHLER schulde ich Dank für fleißige Mitarbeit an den Versuchen, den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN MÜNCHEN für Chemikalien-spenden.

<sup>23)</sup> G. A. RUSSEL, J. org. Chemistry 23, 1407 [1958].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung *p*-substituierter  $\beta$ -Aryl-isovaleraldehyde (III–V)1.  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isovaleraldehyd (III)

a) *p*-Chlor-*tert*-butylbenzol (VI): Chlorbenzol wurde wiederholt mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis sich die Säureschicht nicht mehr verfärbte, neutral gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fraktioniert. Die bei 130,5° siedende Hauptfraktion ( $n_D^{20}$  1.5237) wurde in einer Friedel-Crafts-Reaktion<sup>13,24)</sup> mit *tert*-Butylchlorid<sup>25)</sup> und wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 85-proz. Ausbeute in *p*-Chlor-*tert*-butylbenzol übergeführt. Anwesende Isomere konnten durch fraktioniertes Ausfrieren und Dekantieren entfernt werden. So ließen sich etwa 80% des Rohproduktes als reines *p*-Isomeres vom Schmp. 23° und  $n_D^{20}$  1.5098 (Lit.<sup>26)</sup>: 22,5°, 1.5106) erhalten. Im Gaschromatogramm in einer 2 m langen, mit Didecylphthalat gefüllten Stahlkolonne erschien nur eine Bande, das IR-Spektrum enthielt die für *p*-Substitution typische Bande bei 828/cm und gab keinerlei Hinweis für die Anwesenheit Isomerer.

b)  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isobutylchlorid: 369 g (2.2 Mol) *p*-Chlor-*tert*-butylbenzol wurden mit 300 g (2.2 Mol) Sulfurylchlorid und einer Spatelspitze trockenem Benzoylperoxyd in einem Ölbad auf 100° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war (etwa 2 Stdn.). Von der dunkel gefärbten Reaktionslösung wurden niedrigsiedende Bestandteile abdestilliert, der Rest wurde an einer Füllkörperkolonne i. Vak. fraktioniert.

Frakt. 1: Sdp.<sub>10</sub> 82–84°, 107 g; Frakt. 2: Sdp.<sub>10</sub> 90–123°, 40 g; Frakt. 3: Sdp.<sub>10</sub> 123,5°, 209 g.

Frakt. 1 und 2 bestanden gemäß IR-Analyse hauptsächlich aus unverändertem Ausgangsmaterial und wurden ohne weitere Reinigung erneut in die Synthese eingesetzt. Frakt. 3 erwies sich als reines  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isobutylchlorid. Ausb. 79% d. Th., bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial.  $n_D^{20}$  1.5389. Das IR-Spektrum enthielt eine intensive Bande bei 828/cm, im Gaschromatogramm an einer 2-m-Didecylphthalat-Kolonne war die Verbindung einheitlich.

Eine Probe des Chlorids wurde über die Grignard-Verbindung und deren Carboxylierung in  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isovaleriansäure übergeführt, deren Roh-Schmp. bei 66–67° lag (Lit.<sup>27)</sup>: 65–67°) und durch einmaliges Umlösen aus Petroläther auf 69–70° stieg. Der Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe<sup>27)</sup> zeigte keine Depression.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub> (212.7) Ber. C 62.12 H 6.16 Gef. C 62.27 H 6.02

c)  $\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-isovaleraldehyd (III): In einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührwerk und Gaseinleitungsrohr, befanden sich 2.4 g Magnesium, die mit Äther gerade bedeckt waren. Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff ließ sich die Reaktion mit wenigen Tropfen Methyljodid leicht in Gang bringen. Das in 85 ccm Äther gelöste Chlorid ließ man rasch zutropfen, wobei sich das Reaktionsgefäß in einem auf 40° erwärmten Wasserbad befand, um Abbrechen der bisweilen trägen Umsetzung zu verhindern. Nach beendetem Eintropfen (etwa 20 Min.) wurde unter Rückfluß gekocht, bis keine weitere Reaktion mehr zu beobachten war (etwa 2 Stdn.); es blieb jedoch ein Teil nicht umgesetztes Magnesium zurück. Der trüben Lösung ließ man 15 g Orthoameisensäure-äthylester zutropfen und fügte nach 16stdg. Kochen unter Rückfluß 100 ccm über Natrium getrocknetes, von Thiophen befreites Benzol zu. Nach Abdampfen des Äthers über

24) M. E. BOEDTKER, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 827 [1906].

25) J. F. NORRIS und A. W. OLMSTED, in Org. Syntheses I, 144 [1947].

26) L. M. STOCK und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 81, 5615 [1959].

27) J. CORSE und E. ROHRMANN, J. Amer. chem. Soc. 70, 370 [1948]. Das bei der Synthese als Zwischenprodukt anfallende Methyl- $\beta$ -[*p*-chlor-phenyl]-isobutyl]-keton wurde durch Umkristallisieren des Semicarbazons bis zum konst. Schmp. 170–171° gereinigt.

eine an Stelle des Rückflußkühlers aufgesetzte Brücke, wurde weitere 8 Stdn. bei einer Badtemperatur von 90° gekocht und anschließend der größte Teil des Benzols, zum Schluß i. Vak., abdestilliert. Das auf 0° abgekühlte Acetal konnte nun durch vorsichtiges Zufügen von 50 ccm Eiswasser und 200 ccm verd. Schwefelsäure sowie anschließendes 16stdg. Kochen verseift werden. Der rohe Aldehyd, isoliert durch zweimaliges Ausziehen mit je 50 ccm Methylenchlorid, sowie Waschen, Trocknen und Destillieren des Lösungsmittels, wurde durch Schütteln mit 20 ccm konz. Hydrogensulfatlösung in die krist. Additionsverbindung übergeführt. Diese, nach gründlichem Waschen mit Äther farblose, trockene Verbindung wurde durch Schütteln mit einem Überschuß verd. Natronlauge zersetzt. Aus dem neutralgewaschenen Ätherauszug ließ sich der Aldehyd durch Destillation bei 94–95°/0.3 Torr in 11 g (56% d. Th.) Ausbeute als farblose Flüssigkeit ( $n_D^{20}$  1.5295) isolieren. Alle Arbeitsgänge wurden unter Stickstoff durchgeführt.

$C_{11}H_{13}ClO$  (196.7) Ber. C 67.17 H 6.66 Gef. C 67.38 H 6.86

Das in feinen gelben Nadeln anfallende 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 163–164° (aus Äthanol).

*Semicarbazon*: Farblose Nadeln vom Schmp. 134–135° (aus Methanol).

$C_{12}H_{16}ClN_3O$  (253.7) Ber. C 56.80 H 6.36 Gef. C 56.78 H 6.19

2.  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isovaleraldehyd (V)

a)  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isobutylchlorid (VII): In einen 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, eintauchendem Stock-Thermometer und einem durch ein Trockenröhrchen abgeschlossenen Lüftungsrohr versehen war, wurden 400 g frisch destilliertes Anisol und anschließend langsam unter guter Kühlung 240 g konz. Schwefelsäure eingeführt. Dann tropften bei 0–10° innerhalb von 11 Stdn. bei kräftigem Rühren 180 g (2 Mol) destilliertes Methallylchlorid (Sdp. 69–70°), gelöst in 330 g Anisol, ein. Es wurde weitere 14 Stdn. bei 25° gerührt und auf Eis gegossen. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser, verd. Natronlauge und wieder mit Wasser neutral gewaschen (Aufreten von Emulsionen!). Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde überschüssiges Anisol i. Vak. abgezogen, der Rückstand in einer versilberten Füllkörperkolonne (1.2 m) bei einem Rücklaufverhältnis 1 : 15 fraktioniert.

Frakt. 1: Sdp.<sub>0.1</sub> 71.7–73°, 145 g  $\beta$ -[*o*-Methoxy-phenyl]-isobutylchlorid

Frakt. 2: Sdp.<sub>0.1</sub> 73.0–79.2°, 59 g

Frakt. 3: Sdp.<sub>0.1</sub> 79.3–80.0°, 69 g  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isobutylchlorid,  $n_D^{20}$  1.5305

Die *o*-substituierte Verbindung besaß IR-Banden bei 792/cm und 752/cm, die *p*-substituierte bei 797 und 830/cm. Fraktionen 1 und 3 waren frei von Banden des anderen Partners. Zudem wurde aus Frakt. 3 im Mikroansatz die Grignard-Verbindung hergestellt, die durch Carboxylierung mit Trockeneis rohe, bei 86–87° schmelzende,  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isovaleriansäure lieferte. Schmp. 88–89° (aus Cyclohexan) (Lit.<sup>27</sup>): 90–91°. Die IR-Spektren von Roh- und Reinprodukt zeigten keinerlei Absorption bei 745/cm (*o*-substituierte Carbon säure!), aber starke Banden bei 835/cm.

$\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isovaleriansäure

$C_{12}H_{16}O_3$  (208.3) Ber. C 69.21 H 7.75 Gef. C 69.41 H 7.73

b)  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isovaleraldehyd (V): Die Aldehydsynthese wurde, wie unter 1. c) beschrieben, durchgeführt. Ausgehend von 40 g (0.2 Mol) VII konnten 20 g (0.1 Mol, 50% d. Th.) farbloser Aldehyd mit dem Sdp.<sub>0.4</sub> 98–99° und  $n_D^{20}$  1.5213 isoliert werden.

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.2) Ber. C 74.96 H 8.39 Gef. C 74.89 H 8.21

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orange Nadeln vom Schmp. 168–169° (aus Essigester/Äthanol).

*Semicarbazon*: Farblose Rhomben vom Schmp. 155–156° (aus Methanol).

$C_{13}H_{19}N_3O_2$  (249.3) Ber. C 62.62 H 7.68 N 16.86 Gef. C 63.01 H 7.68 N 16.90

### 3. $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleraldehyd (IV)

a)  $\beta$ -Tolyl-isobutylchlorid: In einem 2-l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rührwerk, Tropftrichter und Eintauchthermometer wurden 52 g konz. Schwefelsäure und 840 g Toluol, das durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Neutralwaschen und Fraktionierung gereinigt worden war, vorgelegt. 300 g destilliertes *Methallylchlorid* (3.3 Mol) tropften innerhalb von 10 Stdn. bei 0–10° unter kräftigem Rühren ein. Nach weiterem 16stdg. Rühren bei 25° wurde die Säure im Scheidetrichter abgetrennt und die organische Phase mit Wasser, 5-proz. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen. Bei der Fraktionierung der getrockneten Lösung in einer 1.2-m-Füllkörperkolonne mit dem Rücklaufverhältnis 1:15 wurden zwischen Sdp.<sub>10</sub> 110.5° und 112.2° 11 Fraktionen geschnitten, von denen keine der reinen *p*-Verbindung entsprach. Während alle Fraktionen eine starke Bande bei 815/cm zeigten, nahm eine Bande bei 760/cm, vermutlich der *o*-Verbindung zuzuordnen, von F<sub>1</sub> bis F<sub>11</sub> laufend zu. Eine starke Absorption bei 785/cm und eine schwache bei 880/cm, dem *m*-Isomeren entsprechend, nahm in gleicher Richtung ab. Aus verschiedenen Fraktionen über die Grignard-Verbindung hergestellte  $\beta$ -Tolyl-isovaleriansäuren waren als Rohprodukte schwer zur Kristallisation zu bringen und schmolzen im Bereich von 55–70° als Rohprodukt. Aus mehreren Fraktionen wurde durch Hydrolyse der Grignard-Verbindung tert.-Butyl-toluol hergestellt. Die gaschromatographische Analyse zeigte in allen Fällen zwischen 10 und 25% Verunreinigung an. Die Ausbeute an Isomerengemisch betrug 85%.

b)  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleriansäure (VIII): Aus 130 g (0.71 Mol)  $\beta$ -Tolyl-isobutylchlorid wurde mit 19 g (0.75 Mol) Magnesium in 700 ccm Äther eine Grignard-Lösung gewonnen. Nach 1stdg. Kochen wurde abgekühlt und durch langsames Zugeben großer Stücke Trockeneis carboxyliert. Als die Reaktionsmasse viskos wurde, mußte das Rühren unterbrochen werden. Nach Zugeben eines reichlichen Überschusses an Trockeneis ließ man die Reaktion über Nacht auftauen, um dann verd. Salzsäure zuzugeben, bis sich zwei klare Schichten bildeten. Die mit Wasser gewaschene organische Phase wurde mehrmals mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Verdampfen des restlichen Äthers und Destillation wurden 1.1 g tert.-Butyl-toluol, Sdp.<sub>11</sub> 64–70°, und 5.2 g Ausgangsmaterial, Sdp.<sub>10</sub> 100–105°, isoliert. Als Rückstand hinterblieben 1.5 g aus Methanol kristallisierender Substanz vom Schmp. 76.5 bis 77.5°, vermutlich einem Dimeren entsprechend. Die alkalischen Extrakte wurden kurz am Wasserbad zur Verflüchtigung gelösten Äthers erhitzt, in einer Eis/Kochsalz-Kältemischung abgekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die im Exsikkator vorgetrocknete Rohsäure wurde in Petroläther (40–60°) gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel schließlich als reine  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleriansäure vom Schmp. 76.5–77° erhalten (Lit.<sup>9</sup>): 77–78°. Die fraktionierte Kristallisation wurde durch das IR-Spektrum verfolgt: Mit zunehmender Reinheit der Säure verschwanden Banden bei 1050 und 1125/cm und verringerte sich die Intensität einer Bande bei 760/cm, die jedoch auch in der reinen Säure schwach vorhanden blieb. Eine starke Absorption bei 810/cm sichert die Isolierung des *p*-substituierten Isomeren. Die Rohausbeute betrug etwa 80%, die der isomerenfreien Säure zwischen 45 und 55%.

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.20 H 8.65

Durch 2stdg. Erwärmen von 150 g (0.78 Mol) reiner Säure mit 120 g (1.0 Mol) Thionylchlorid auf 50° wurden 150 g bei 85–87°/0.01 Torr siedendes  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleriansäurechlorid dargestellt. Anilid und Benzylamid kristallisierten beide aus Cyclohexan in farblosen Nadelbüscheln bzw. Nadeln und schmolzen beide bei 88–89°.

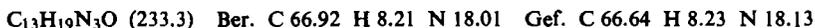
c)  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleraldehyd (IV): Zu 315 ccm 1.30 *m* LiAlH<sub>4</sub> in Äther (jodometrisch titriert<sup>28)</sup>) und 280 ccm absol. Äther, die sich unter einer Stickstoffatmosphäre in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr bestückten Dreihalskolben befanden, ließ man 74.0 g (1.00 Mol) über Calciumhydrid destilliertes tert.-Butanol und 20 ccm Äther langsam zutropfen. Beim Zugeben der letzten Tropfen war keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten. Der größte Teil des Äthers wurde dekantiert, der Rest, nach Waschen mit frischem Äther und erneutem Dekantieren, i. Vak. abgesaugt. Es hinterblieben 85 g (0.33 Mol) Tris-tert.-butyloxy-lithium-aluminiumhydrid, die sich in 300 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther lösten. Das Lösungsmittel war durch Destillation über Calciumhydrid, Kochen über LiAlH<sub>4</sub> und Vakuumdestillation von Wasser und Alkoholen befreit worden und wurde über Natrium aufbewahrt.

In einem mit Rührwerk, Tieftemperatur-Thermometer sowie Gas-Einleitungs- und -Ableitungsrohr versehenen 1-*l*-Dreihalskolben wurden 70 g (0.33 Mol)  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleriansäurechlorid in 160 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther unter einer Stickstoffatmosphäre auf -70° gekühlt und innerhalb einer Stde. mit der oben bereiteten Hydridlösung versetzt. Innerhalb einer weiteren Stde. erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur, um dann in 1.2 *l* Eiswasser eingegossen zu werden, wobei keinerlei Reaktion mehr zu beobachten war. Es wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, bis das Aluminiumoxyd in Lösung gegangen war, und 4mal mit insgesamt 1 *l* Methylenchlorid ausgeschüttelt. Durch alkalische Extraktion wurden aus dem Methylenchlorid 5.0 g  $\beta$ -[*p*-Tolyl]-isovaleriansäure zurückgewonnen. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit reichlich Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck und vorhandener Diäthylenglykol-dimethyläther i. Vak. (Sdp.<sub>10</sub> 62°) abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 30 ccm konz. Hydrogensulfatlösung geschüttelt, wobei sich innerhalb von 5 Min. ein dicker Niederschlag abzuscheiden begann, der nach 12 Stdn. abgesaugt und durch wiederholtes Aufschlänmen in Äther gereinigt wurde. Auf dem üblichen Weg wurden 22 g (0.13 Mol, 38%) farbloser, bei 76–77°/0.4 Torr destillierender Aldehyd isoliert:  $n_D^{20}$  1.5129 (Lit.<sup>9)</sup>: 1.5116).



Das in feinen gelben Nadeln kristallisierende 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 151–152° aus Essigester/Äthanol (Lit.<sup>9</sup>): 131–132.5°).

Semicarbazon: Glänzende Blättchen vom Schmp. 133° (aus verd. Methanol).



### B. Darstellung der Vergleichsproben für die Gaschromatographie

1. a) *p*-Chlor-tert.-butylbenzol (s. o.)

b) *p*-Chlor- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol wurde analog der unsubstituierten Verbindung<sup>12)</sup> über Isopropyl-[*p*-chlor-phenyl]-carbinol vom Sdp.<sub>0.001</sub> 71–73° und Wasserabspaltung erhalten. Als Verunreinigung anwesender *p*-Chlor-benzaldehyd wurde durch Schütteln mit Hydrogensulfid und Adsorption in einer Aluminiumoxydsäule entfernt. Bei der Fraktionierung in einer 30-cm-Füllkörperkolonne wurde das Olefin in 50-proz. Ausbeute, bezogen auf *p*-Chlorbenzaldehyd, als farblose, bei 115°/18 Torr siedende Flüssigkeit ( $n_D^{20}$  1.5486) isoliert. Im Gaschromatogramm wurden 5% 3-[*p*-Chlor-phenyl]-isobuten-(1) als Verunreinigung nachgewiesen. Das IR-Spektrum enthielt Banden bei 1645, 865, 790 und 3015/cm.

c) *p*-Chlor-isobutylbenzol wurde durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Methanol aus *p*-Chlor- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol unter Aufnahme der erwarteten Menge Wasserstoff in 95-proz. Ausbeute dargestellt: Sdp.<sub>13</sub> 82–83°,  $n_D^{20}$  1.5040. Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich und zeigte im IR Banden bei 842 und 790/cm.

<sup>28)</sup> N. G. GAYLORD, Reductions with Complex Metal Hydrides, S. 9, Interscience Publishers, New York-London, 1956.

d) 3-[*p*-Chlor-phenyl]-isobuten-(1) wurde analog der unsubstituierten Verbindung<sup>12)</sup> aus *p*-Chlor-brombenzol, Magnesium und *Methallylchlorid* in 65-proz. Ausbeute mit dem Sdp.<sub>12</sub> 91° und  $n_D^{20}$  1.5266 erhalten. Die Verbindung erwies sich im Gaschromatogramm als einheitlich und ihr IR-Spektrum zeigte Banden bei 3030, 1640, 895, 840 und 790/cm.

2.a) *p*-*tert*-Butyl-anisol<sup>29)</sup> wurde aus *p*-*tert*-Butyl-phenol vom Schmp. 99° und *Dimethylsulfat* gewonnen und hatte folgende physikalischen Eigenschaften: Sdp.<sub>10</sub> 99–100°, Schmp. 19°,  $n_D^{20}$  1.5026 (Lit.<sup>29)</sup>: Sdp.<sub>760</sub> 223.2°, Schmp. 19°,  $n_D^{20}$  1.5030). Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich und absorbierte im IR bei 1250 und 830/cm. Die gleiche Verbindung wurde auch durch Hydrolyse der Grignard-Verbindung aus  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-isobutylchlorid erhalten.

b) *p*-Methoxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol wurde wie die unsubstituierte Verbindung<sup>12)</sup> über *Isopropyl*-[*p*-methoxy-phenyl]-carbinol vom Sdp.<sub>0,1</sub> 101–103° und Wasserabspaltung in 59-proz. Ausbeute, bezogen auf Anisaldehyd, mit dem Sdp.<sub>14</sub> 122.5°,  $n_D^{20}$  1.5483 (Lit.: Sdp.<sub>11</sub> 110–112°<sup>30)</sup>,  $n_D^{25}$  1.5470<sup>31)</sup>) erhalten. Die Reinigung erfolgte wie bei 1.b). Im Gaschromatogramm ließen sich 5% isomeres 3-[*p*-Methoxy-phenyl]-isobuten-(1) nachweisen. Das IR-Spektrum enthielt Banden bei 1615, 1250, 850 und 800/cm.

c) *p*-Isobutyl-anisol wurde durch katalytische Hydrierung aus *p*-Methoxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol in 80-proz. Ausbeute mit dem Sdp.<sub>12</sub> 113–114°,  $n_D^{20}$  1.4988 (Lit.: Sdp.<sub>16</sub> 126–127°<sup>32)</sup>,  $n_D^{25}$  1.4975<sup>31)</sup>), dargestellt. Das Gaschromatogramm war einheitlich, im IR-Spektrum lagen die charakteristischen Banden bei 1250, 840 und 800/cm.

d) 3-[*p*-Methoxy-phenyl]-isobuten-(1) wurde aus *p*-Brom-anisol<sup>33)</sup>, Magnesium und *Methallylchlorid*, wie bei der unsubstituierten Verbindung beschrieben<sup>12)</sup>, in 62-proz. Ausbeute gewonnen. Sdp.<sub>12</sub> 109.5°,  $n_D^{20}$  1.5204. Die Verbindung war gaschromatographisch homogen und absorbierte bei 3090, 1620, 1250, 890, 840 und 800/cm.

3.a) *p*-*tert*-Butyl-toluol wurde nicht isomerenfrei dargestellt. Wir begnügten uns mit der Festlegung der Retentionszeit im Gaschromatogramm durch eine Probe, die bei der Hydrolyse der Grignard-Verbindung aus  $\beta$ -Tolyl-isobutylchlorid gewonnen worden war und 15% Isomere enthielt.

b) *p*-Methyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol: Die Grignard-Lösung aus 38 g (0.22 Mol) *p*-Brom-toluol<sup>34)</sup> und 5.6 g Magnesium in 100 ccm Äther wurde mit 16 g (0.22 Mol) *Isobutyraldehyd* und 30 ccm Äther 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hydrolyse durch konz. wäßr. Ammoniumchlorid, Neutralwaschen, Trocknen und Destillation ergaben 25 g (0.15 Mol, 70% d. Th.) bei 134–135°/12 Torr siedendes *Isopropyl-p-tolyl-carbinol* neben Biaryl. Die Wasserabspaltung wurde wie bei der unsubstituierten Verbindung vorgenommen und ergab *p*-Methyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-styrol vom Sdp.<sub>12</sub> 92–96° in 73-proz. Ausbeute. Nach Fraktionierung in einer Podbielnak-Kolonne (Sdp.<sub>12</sub> 95.5–96.0°) wurden 10 g erhalten mit  $n_D^{20}$  1.5330, die bis auf 5% Isomeres gaschromatographisch rein waren. Die Verbindung absorbierte bei 3040, 1650, 850 und 795/cm.

c) *p*-Methyl-isobutylbenzol wurde aus der unter b) beschriebenen Verbindung durch katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel in quantitativer Ausbeute dargestellt. Sdp.<sub>12</sub> 76–77°,

29) W. T. OLSON, H. F. HIPSHER, C. M. BUSS, I. A. GOODMAN, I. HART, J. H. LAMNECK und L. C. GIBBONS, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2451 [1947].

30) J. M. VAN DER ZANDEN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **60**, 505 [1941].

31) G. G. S. DUTTON, T. I. BRIGGS und E. MERLER, *Canad. J. Chem.* **31**, 1138 [1953].

32) I. D. TSUKERVANIK und V. D. TAMBORTSEVA, *Bull. Univ. Asie centrale* **22**, 221 [1938].

33) R. ADAMS und C. S. MARVEL, in *Org. Syntheses I*, 128 [1947], und analog G. S. HIERS und F. D. HAGER, ebenda **I**, 58 [1947].

34) L. A. BIGELOW, in *Org. Syntheses I*, 136 [1947].

$n_D^{20}$  1.4863 (Lit.<sup>35</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 191–192°,  $n_D^{20}$  1.4888). Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich und zeigte im IR Absorptionen bei 835 und 790/cm. Ein Vergleichspräparat<sup>35</sup> unterschied sich im Spektrum nicht, war im Gaschromatogramm jedoch zu 5% verunreinigt.

d) 3-[*p*-Tolyl]-isobuten-(1) wurde aus *p*-Brom-toluol<sup>34</sup>), Magnesium und Methallylchlorid wie üblich<sup>12</sup>) in 62-proz. Ausbeute gewonnen. Die farblose Flüssigkeit siedete bei 76–77°/12 Torr und hatte  $n_D^{20}$  1.5068. Das IR-Spektrum enthielt Banden bei 3075, 1640, 890 und 792/cm. Im Gaschromatogramm war die Verbindung homogen.

### C. Decarbonylierungsversuche

Chlorbenzol war durch wiederholtes Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen und Fraktionieren gereinigt worden. Sdp. 130.5°,  $n_D^{20}$  1.5237. Anisol, Benzonitril und Dekalin waren durch einfache Destillation gereinigt.

Die Decarbonylierungen und die gaschromatographischen Analysen wurden genau, wie beim unsubstituierten Aldehyd beschrieben<sup>12</sup>), durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1–3 wiedergegeben. Die Retentionszeiten der Gaschromatographie finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Retentionszeiten in Min. bei der gaschromatographischen Analyse in einer mit Flexol 8N8 40:100 auf 42–60 mesh firebrick<sup>36</sup>) gefüllten Kupferkolonne (6 m,  $\varnothing$  0.6 cm) bei 190° mit 1.5 Atm H<sub>2</sub> und der Strömungsgeschwindigkeit 20 Nml/Min.

Substituent	Tert.-butyl-aromat	Iso-	1-Aryl-	3-Aryl-
				isobuten-(1)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	25.0	27.0	30.0	41.5
<i>p</i> -Cl	52.0	57.0	61.0	80.0
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	63.0	67.5	75.0	115.0

### D. Autoxydationsversuche

6.2 mMol der Aldehyde II–V wurden in 10-ccm-Meßkölbchen eingewogen und mit Chlorbenzol bis zur Marke verdünnt. Die Lösungen wurden in ein mit wirksamem Rührer versehenes 50-ccm-Kölbchen übergeführt. Nach Eintauchen in ein Wasserbad von 19° wurde die Luft im Kölbchen durch Sauerstoff verdrängt und eine angeschlossene Gasbürette mit Sauerstoff gefüllt. Bei kräftigem Rühren wurde die Sauerstoffaufnahme an der Bürette verfolgt. Es wurden typische S-förmige Autoxydationskurven mit abnehmender Steigung in der Reihe *p*-Cl > unsubst. > *p*-CH<sub>3</sub> >> *p*-CH<sub>3</sub>O gefunden (Tab. 6).

Tab. 6. Zeit bis zur Beendigung der O<sub>2</sub>-Aufnahme und aufgenommene Mol-Zahl

Aldehyd	III	II	IV	V
Dauer der O <sub>2</sub> -Aufnahme	450	530	700	700 Min.
O <sub>2</sub> absorbiert	4.7	4.5	3.6	0.4 mMol

Aus den Versuchen mit den Aldehyden II–IV wurden durch Alkaliextraktion und Ansäuern die entsprechenden Säuren in 60–80-proz. Ausbeute isoliert, verunreinigt durch mit KJ-Stärke nachgewiesene Persäuren. Nach Umlösen stimmten Schmp. und IR-Spektrum mit denen der reinen Säuren überein. Bei Aldehyd V ließ sich mittels 2.4-Dinitro-phenylhydrazins in 87-proz. Ausbeute das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Aldehyds zurückgewinnen. Auch Zufügen von Spuren Jod oder Kupfer(II)-Ionen vermochte die Autoxydation von Aldehyd V nicht zu beschleunigen.

<sup>35</sup>) H. PINES, D. R. STREHLAU und U. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. 72, 1563 [1950].

<sup>36</sup>) Beckman Instruments, München.