

CHRISTOPH RÜCHARDT und ROLAND HECHT

Radikalumlagerungen, VI¹⁾

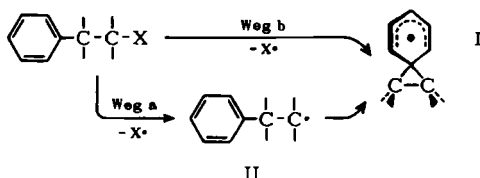
Zur Frage der Nachbargruppenbeteiligung beim Peresterzerfall *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Februar 1965)

Die *RG*-Konstanten der Thermolyse β -arylsubstituierter Percarbonsäure-tert.-butylester stimmen mit denen einfacher prim. Carbonsäure-perester überein; damit wird eine Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste beim radikalischen Peresterzerfall ausgeschlossen.

Isomerisierungen radikalischer Zwischenstufen unter *Alkyl*wanderung konnten noch nicht eindeutig nachgewiesen werden²⁾. Radikalische *Aryl*wanderungen hingegen wurden häufig beobachtet und eingehend untersucht¹⁻³⁾. Eine gute Erklärung hierfür bietet die nur beim *aryl*verbrückten Übergangszustand I der Isomerisierung mögliche Stabilisierung durch Mesomerie^{3b,4)}. Es ist jedoch nicht geklärt, ob es sich bei diesen verbrückten Radikalen um



einen Übergangszustand oder um eine echte Zwischenstufe handelt^{3b)}. Auch die Frage, ob I aus einem primär gebildeten klassischen Radikal II (Weg a) oder direkt durch Nachbargruppenbeteiligung bei der Homolyse (Weg b) entsteht, ist meist nicht entschieden. Radikalische Nachbargruppenbeteiligung von Heteroatomen⁵⁾ oder der Doppelbindung⁶⁾ konnte nachgewiesen werden, nicht aber die von Arylresten²⁾.

*) Aus der Dissertat. R. HECHT, Univ. München 1963. Auszugweise vorgetragen im Dechema-Fachausschuß „Chemische Reaktionskinetik“ am 28. 3. 1963; Kurzmitteil.: C. RÜCHARDT und R. HECHT, *Tetrahedron Letters* [London] 1962, 957.

1) V. Mitteil.: C. RÜCHARDT und H. TRAUTWEIN, *Chem. Ber.* 96, 160 [1963].

2) CH. WALLING in P. DEMAYO, *Molecular Rearrangements*, S. 407ff., Interscience Publishers, New York 1963; R. KH. FREIDLINDA, V. N. KOST und M. YA. KHORLINA, *Russian Chemical Reviews* 1962, 1.

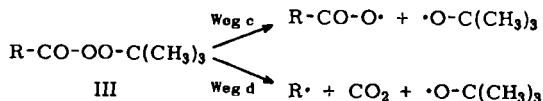
3) Letzte Lit.-Stellen: a) C. RÜCHARDT und H. TRAUTWEIN, *Chem. Ber.* 95, 1197 [1962]; b) C. RÜCHARDT und S. EICHLER, ebenda 95, 1921 [1962]; c) C. RÜCHARDT und R. HECHT, *Tetrahedron Letters* [London] 1962, 961; d) W. H. URRY, D. J. TRECKER und H. D. HARTZLER, *J. org. Chemistry* 29, 1663 [1964]; e) W. A. BONNER und F. MANGO, *J. org. Chemistry* 29, 430 [1964]; f) L. H. SLAUGH, E. F. MAGOON und V. P. GUMM, ebenda 28, 2643 [1963].

4) Das erste Beispiel der Wanderung eines Vinylrestes beschrieben jüngst L. H. SLAUGH, R. D. MULLINEAUX und J. H. RALEY, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3180 [1963].

5) J. E. LEFFLER, R. D. FAULKNER und C. PETROPOULOS, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5435 [1958]; D. L. TULEEN, J. C. MARTIN und W. G. BENTRUDE, ebenda 85, 1938 [1963]; W. THALER, ebenda 85, 2607 [1964]; P. S. SKELL, D. L. TULEEN und P. D. READIO, ebenda 85, 2849 [1964]; G. A. RUSSELL, A. ITON und R. KONAKA, ebenda 85, 2983 [1964]; P. S. SKELL und P. D. READIO, ebenda 86, 3334 [1964].

6) T. W. KOENIG und J. C. MARTIN, *J. org. Chemistry* 29, 1520 [1964]; *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1771 [1964].

Zur Überprüfung der Nachbargruppenbeteiligung von Arylresten beim Peresterzerfall bedienen wir uns des kinetischen Kriteriums. BARTLETT und HIATT fanden eine Beziehung zwischen den Aktivierungsparametern der Perester-Homolysen und der im Aktivierungsprozeß in ihrer Rotation eingeschränkten Zahl von Bindungen⁷⁾.



tert.-Butylperester III primärer Carbonsäuren zerfallen unter alleiniger Spaltung der Peroxydbindung im *RG*-bestimmenden Schritt mit $\Delta H^* \approx 35$ kcal/Mol und $\Delta S^* \approx 13$ Clausius^{7,8)} etwa gleich schnell (Weg c). Perester der Phenylessigsäure (III, R = C₆H₅CH₂), Diphenylessigsäure (III, R = (C₆H₅)₂CH) und ähnlicher Carbonsäuren, deren Alkylreste als Radikale besondere Stabilität besitzen, thermolysieren unter wesentlich milderen Bedingungen mit geringerer Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie. Im *RG*-bestimmenden Schritt tritt mit der Spaltung der Peroxydbindung *gleichzeitig* Decarboxylierung ein (Weg d). Die hohe Bildungstendenz von CO₂ und die Stabilität der entstehenden Radikale wirkt sich bereits auf das Energieniveau des Übergangszustandes aus. Das Absinken der Aktivierungsentropie zeigt, daß die gleichzeitige Spaltung mehrerer Bindungen an bestimmte Vorzugskonfigurationen gebunden ist, damit der Verlust an σ -Bindungsenergie durch zunehmende π -Überlappung im Übergangszustand kompensiert werden kann. Die Aktivierungsparameter des Zerfalls zahlreicher Perester ließen sich auf dieser Basis zwanglos deuten^{7,9)}. Neben α -ständigen Arylresten führen auch α -ständige Halogenatome⁷⁾ oder einfach gebundene Sauerstoff- und Schwefelfunktionen¹⁰⁾ zu gesteigerter Zerfallsfreudigkeit.

Bei Solvolysereaktionen können neben den α -ständigen Arylgruppen auch solche in β -Stellung die Ionisation erleichtern¹¹⁾, wenn durch Nachbargruppenbeteiligung ein besonders gut stabilisiertes Phenonium-Ion entsteht. Wir untersuchten daher die Frage, ob der thermische Peresterzerfall analog durch β -Arylsubstituenten beschleunigt wird und mit der Spaltung der Peroxydbindung *gleichzeitig* Decarboxylierung und Verbrückung eintreten kann¹²⁾. Es wurden Beispiele ausgewählt, bei denen eine außergewöhnliche Triebkraft für die Verbrückung zu erwarten war¹³⁾ oder bekannt war,

7) P. D. BARTLETT und R. R. HIATT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 [1958]; P. D. BARTLETT, *Experientia Suppl.* **VII**, 275 [1957].

8) M. TRACHTMANN und J. G. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4828 [1962].

9) P. D. BARTLETT in J. O. EDWARDS, *Peroxide Reaction Mechanisms*, S. 1, Interscience Publishers, New York 1962; P. D. BARTLETT und H. MINATO, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1858 [1963].

10) C. RÜCHARDT, unveröffentlichte Ergebnisse.

11) S. A. STREITWIESER, *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw Hill, New York 1962; R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH, G. SEIDL und I. WIMMER, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 41 [1964].

12) Mit ähnlicher Fragestellung untersuchte M. M. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1986 [1962], die Thermolyse des β -Phenyl-perpropionsäure-tert.-butylesters.

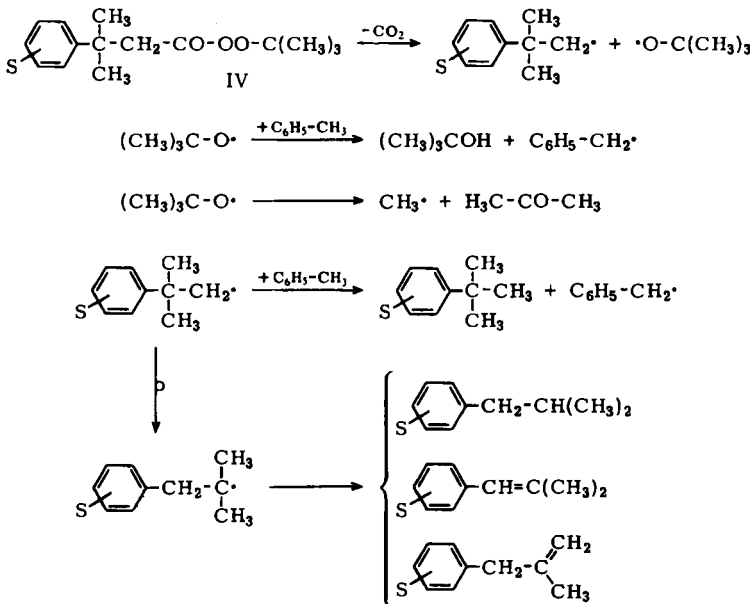
13) H. E. ZIMMERMANN und A. ZWEIG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1196 [1961].

daß in hohem Maße Umlagerungsprodukte entstehen. *p*-Nitro-neophylpercarbonsäureester (Nr. 18, Tab. 2) liefert z. B. ausschließlich umgelagerte Produkte^{3c}.

Am gründlichsten untersucht wurden radikalische Arylwanderungen an Neophylradikalen^{1, 2, 3a, b, c}. Die Thermolyse des unsubstituierten Neophylpercarbonsäure-tert.-butylesters (IV, S = H) in Toluol bei 120° lieferte mindestens 24% Umlagerungsprodukte (Tab. 1). Die Hauptprodukte erklären sich durch den normalen Peresterzerfall nach Weg a oder b.

Tab. 1. Produkte der Thermolyse von 1.0 Mol// Neophylpercarbonsäure-tert.-butylester (IV, S = H) bei 120° in Toluol

Produkt	Mol/Mol Perester	Produkt	Mol/Mol Perester
CO ₂	0.581	1-Phenyl-isobuten-(1)	0.026
Aceton	0.184	Neophylcarbonsäure-methylester	0.009
tert.-Butylalkohol	0.521	2.2.3.3-Tetramethyl-	
Xylole	0.016	1.4-diphenyl-butan	0.022
tert.-Butylbenzol	0.082	Neophylcarbonsäure	0.091
Isobutylbenzol	0.200	Biphenyl	0.087
3-Phenyl-isobuten-(1)	0.014	Bibenzyl	0.148



Der tert.-Butyloxyrest wurde zu 71% erfaßt, der Alkylrest der Carbonsäure nur zu 47%. Der glasklare polymere Destillationsrückstand entspricht etwa dem nicht unter

Decarboxylierung verlaufenen Anteil der Zersetzung. Womöglich polymerisierten auch die Phenyl-isobutene teilweise unter den Reaktionsbedingungen. Die auffallend niedrige CO₂-Ausbeute läßt vermuten, daß ein Teil der Acyloxyradikale vor der Decarboxylierung inter- oder intramolekular¹⁴⁾ abgefangen wurde oder daß die Homolyse von einer induzierten Zersetzung¹⁵⁾ begleitet ist. Die reproduzierbar beobachtete Abhängigkeit der CO₂-Ausbeute vom Lösungsmittel (Tetralin 72%; Chlorbenzol 75%; Äthylbenzol 81%) ist schwer verständlich. Auch bei den substituierten Neophyl-percarbonsäure-tert.-butylestern IV (S = *p*-CH₃O 79%; S = *p*-Cl 68%; S = *p*-NO₂ 28% in Toluol) schwankt die CO₂-Ausbeute teilweise sehr stark. Für die meisten in Tab. 1 angeführten Nebenprodukte kann man plausible Bildungsweisen diskutieren¹⁶⁾. Die substituierten Neophyl-percarbonsäure-tert.-butylester führen teilweise in noch höherem Maße zu Umlagerungsprodukten^{3c, 17)}.

Durch Messung der Carbonylabsorption der Perester bei etwa 1770/cm ließen sich die Thermolyse-Geschwindigkeiten bequem erfassen. Die Daten der Tab. 2 für substituierte Neophyl-percarbonsäureester IV und einige Vergleichsverbindungen schließen Nachbargruppenbeteiligung eindeutig aus. Die RG-Konstanten der Neophylperester

Tab. 2. Thermolyse der Perester RR'R'C-CH₂-CO-OO-C(CH₃)₃ bei 120.0 ± 0.1°; Lösungsmittel a: Cumol, b: Äthylbenzol, c: Chlorbenzol

Nr.	R	R'	R'	Konz. 10 ² Mol/l	Lösungs- mittel	10 ⁴ k ₁ (sec ⁻¹)	ΔH* (kcal/ Mol)	ΔS* (Clau- sius)
1	C ₆ H ₅	H	H	8.40	a	1.66	35 ¹²⁾	13 ¹²⁾
2	C ₆ H ₅	CH ₃	H	7.30	a	1.67	35.2	13
3	C ₆ H ₅	CH ₃	H	35.8	a	1.92		
4	C ₆ H ₅	CH ₃	H	6.10	c	1.8 [*])		
5	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	7.45	a	2.09	34.6	12
6	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	6.30	c	3.11		
7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	5.20	b	2.15		
8	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	24.98	b	2.23		
9	(<i>p</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.00	b	2.43		
10	(<i>p</i>)CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.00	b	2.72		
11	(<i>p</i>)CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	8.98	b	2.68		
12	(<i>p</i>)F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.05	b	1.92		
13	(<i>o</i>)CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	4.99	b	2.45		
14	(<i>p</i>)Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.05	b	2.03		
15	(<i>m</i>)Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	4.96	b	1.98		
16	(<i>o</i>)Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.19	b	1.92		
17	(<i>p</i>)Br-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	5.27	b	1.96		
18	(<i>p</i>)NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	4.89	b	2.26		
19	C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	6.90	a	2.60	35.2	14
20	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.40	a	2.24		
21	Perester VI			4.00	b	2.80	34.9	13

*¹⁾ Anfangsgeschwindigkeit, die mit fortschreitendem Umsatz ansteigt.

14) W. H. STARNES, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3708 [1963], und dort zit. Lit.

15) s. z. B. P. D. BARTLETT und L. GORTLER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1864 [1963].

16) Dissertat. R. HECHT, Univ. München 1963.

17) C. RÜCHARDT und R. HECHT, Chem. Ber. **98**, 2471 [1965], nachstehend.

(Nr. 5–18) unterscheiden sich kaum von der des hydrierten Vertreters (Nr. 19), obwohl letzterer keine Isomerisierungsprodukte lieferte. Auch die tert.-Butyl-perester der β -Phenyl-propionsäure (Nr. 1) und β -Phenyl-buttersäure (Nr. 2–4) zerfallen ähnlich rasch mit praktisch identischen Aktivierungsparametern, obwohl die durch Decarboxylierung dabei entstehenden β -Phenyl-äthyl-^{18,19)} und β -Phenyl-propyl-Radikale¹⁹⁾ nur sehr geringe Isomerisierungstendenz besitzen.

Dem Spontanzerfall des β -Phenyl-buttersäure-peresters ist in Chlorbenzol (Nr. 4) wahrscheinlich ein induzierter Zerfall überlagert, da die RG -Konstante im Zuge der Reaktion ansteigt. Wir nehmen an, daß der leicht am tertiären Benzylwasserstoff erfolgende Radikalangriff dafür verantwortlich ist. Der Wechsel zum guten H-Donator Cumol als Lösungsmittel führte zu brauchbarer Kinetik 1. Ordnung, das leichte Ansteigen der RG -Konstante bei Erhöhung der Peresterkonzentration (vgl. Nr. 2 und 3) spricht jedoch auch hier noch für einen induzierten Anteil des Zerfalls. Die geringe Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der RG -Konstanten beim Neophylperester (IV, S = H; vgl. Nr. 5–7) zeigt, daß höchstens in Chlorbenzol, nicht aber in Cumol oder Äthylbenzol induzierter Zerfall wichtig ist.

Die Aktivierungsparameter und RG -Konstanten sind mit denen des tert.-Butyl-peracetats⁷⁾ ($\Delta H^\ddagger = 38$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = 17$ Clausius) vergleichbar und sprechen dafür, daß bei allen Beispielen im RG -bestimmenden Schritt lediglich die Peroxydbindung gespalten wird. Die Substituenten sind so weit vom Reaktionsort entfernt, daß sie die RG durch ihren polaren Effekt nicht mehr merklich beeinflussen²⁰⁾, im Gegensatz zur Thermolyse subst. tert.-Butyl-perbenzoate ($\rho = -0.9$ bei 100°)²¹⁾ und tert.-Butyl-perphenylacetate ($\rho = -1.04$ bei 100°)²²⁾. Das Maximum des ρ -Wertes für die Thermolyse der Perphenylacetate²²⁾ stützt die Annahme, daß hier der Weg d dominiert.

Besonders beim β,β,β -Triphenyl-perpropionsäure-tert.-butylester (V, Nr. 20) und beim β -[Anthranil-(9)]-perpropionsäure-tert.-butylester (VI, Nr. 21) hätte man Nachbargruppenbeteiligung erwarten können. Beim Triphenyl-perpropionsäureester sagen MO-Berechnungen von ZIMMERMANN¹³⁾ voraus, daß die Verbrückung des offenkettigen Triphenyläthyl-Radikals mit einem Energiegewinn von 1.61 β verbunden ist. Qualitativ läßt sich auch aussagen, daß das verbrückte Radikal Benzhydryl-Mesomerie besitzt. Im Falle des Diphenyl-peressigsäure-tert.-butylesters reicht der zu 1.55 β abschätzbare²³⁾ Gewinn an Benzhydryl-Mesomerie zur Auslösung des Synchronzerfalls aus. Während beim Diphenyl-peressigsäureester aber nur drei Bindungen, die durch geschwungene Linien gekennzeichnet sind, zur Erreichung des Übergangszustandes in ihrer Rotation eingeschränkt werden müssen, wären es beim Triphenyl-perpropionsäureester deren fünf¹³⁾, damit im Übergangszustand maximale Mesomerie möglich wird. Offensichtlich ist dies *entropiemäßig* zu ungünstig²⁴⁾.

¹⁸⁾ W. B. SMITH und J. D. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 656 [1960].

¹⁹⁾ L. H. SLAUGH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2262 [1959].

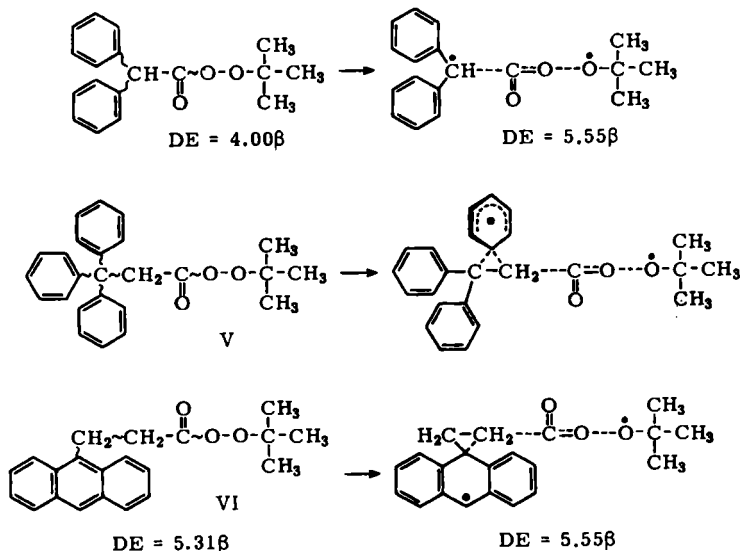
²⁰⁾ s. z. B. M. M. MARTIN und G. J. GLEICHER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 242 [1964], für die Abnahme des Substituenteneinflusses in homologen Reihen.

²¹⁾ A. T. BLOMQUIST und I. A. BERNSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5546 [1951].

²²⁾ P. D. BARTLETT und C. RÜCHARDT, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 [1960].

²³⁾ N. C. DENO, P. T. GROVES und G. SAINES, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5790 [1959].

²⁴⁾ Das Ausbleiben der Nachbargruppenbeteiligung wurde auch durch die Produktanalyse bestätigt¹⁴⁾.



Beim β -[Anthranyl-(9)]-perpropionsäure-tert.-butylester (VI), dessen Zerfall bei Nachbargruppenbeteiligung ebenfalls über ein verbrücktes Radikal mit 5.55 β Benzhydryl-Mesomerie erfolgen könnte, müßten aber im Aktivierungsschritt wie beim Diphenyl-peressigsäureester nur drei Bindungen in ihrer Rotation eingeschränkt werden; dennoch sprechen die Aktivierungsparameter gegen den Synchronzerfall. Die Ursache könnte darin liegen, daß der Grundzustand bereits die höhere Anthracen-Mesomerieenergie (5.31 β)²⁵⁾ besitzt, so daß im Aktivierungsprozeß etwa nur 0.2 β Gewinn zu verzeichnen wären gegenüber 1.55 β beim Diphenyl-peressigsäureester. Als wesentlichen zusätzlichen Faktor muß man natürlich bei allen Beispielen die mit der Verbrückung verbundene Spannung des dreigliedrigen Ringes berücksichtigen.

Herrn Professor Dr. R. HUISGEN danken wir für die großzügige und stetige Förderung unserer Arbeit, Herrn H. SCHULZ für die Durchführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Carbonsäurechloride

Die β -Aryl-isovaleriansäuren waren bekannt^{3b, 26)} mit Ausnahme der β -[*m*-Chlor-phenyl]-isovaleriansäure. Diese wurde wie die unsubstituierte Verbindung^{3a)} aus β -[*m*-Chlor-phenyl]-isobutylchlorid^{3b)} durch Carboxylierung der Grignard-Verbindung in 66-proz. Ausb. mit Schmp. 85–86° (aus Petroläther 60–80°) erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (212.7) Ber. C 62.12 H 6.16 Gef. C 62.20 H 6.12

Das Anilid schmolz bei 112–113°.

²⁵⁾ A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 241, John Wiley, New York 1961.

²⁶⁾ C. RÜCHARDT, *Chem. Ber.* **94**, 2609 [1961].

β -Cyclohexyl-isovaleriansäure mit Schmp. 57–58° wurde aus β -Phenyl-isovaleriansäure^{3a)} durch Hydrierung²⁷⁾ in quantitativer Ausb. dargestellt.

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.80 H 10.91 Gef. C 71.60 H 10.86

Das IR-Spektrum war frei von Aromatenbanden im Bereich 1600–1500/cm und unterhalb von 800/cm.

Sämtliche Säurechloride wurden durch Erhitzen der Carbonsäuren mit 2 Mol Thionylchlorid auf 50° bis zum Ende der Gasentwicklung bereitet und i. Vak. destilliert. Die Siedepunkte und Ausbeuten der noch nicht beschriebenen^{3b, 26)} Vertreter finden sich in Tab. 3 zusammen mit den Schmelzpunkten kristalliner Derivate.

Tab. 3. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Derivate der Säurechloride
R–C(CH₃)₂–CH₂–COCl

R	% Ausb.	Sdp.°C/Torr	Schmp. Anilid	Schmp. Benzylamid
C ₆ H ₅	91	141–143/28	124°	105–106°
(p)CH ₃ O–C ₆ H ₄	92	111–112/0.6	95–96°	130°
(p)F–C ₆ H ₄	94	64–66/0.05	126–127°	103–105°
(p)Cl–C ₆ H ₄	93	75–77/0.05	115–116°	90–91°
(m)Cl–C ₆ H ₄	92	76–78/0.05	112–113°	
C ₆ H ₁₁	90	60–62/0.05		

2. Darstellung der Percarbonsäure-tert.-butylester

tert.-Butylhydroperoxyd (Elektrochemische Werke München, 75-proz.) wurde bei 10 Torr durch azeotrope Destillation entwässert und anschließend fraktioniert destilliert. Die Fraktion mit Sdp.₀ 25.8–26.2° (Lit.⁷⁾: 20.0–20.5°/5 Torr) und n_D^{20} 1.3999 (Lit.²⁸⁾: 1.4008) war laut jodometrischer Titration 97–98% rein.

Die Darstellung einiger der eingesetzten Perester über die Carbonsäure-imidazole²⁹⁾ wurde bereits beschrieben, die restlichen Beispiele bereiteten wir aus dem Säurechlorid und tert.-Butylhydroperoxyd nach folgender allgemeiner Vorschrift:

In eine Lösung von 5.0 g (55 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 2.4 g (30 mMol) absol. Pyridin in 60 ccm Petroläther (40–60°) ließ man innerhalb einer Stde. bei 0–10° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 30 mMol Säurechlorid, gelöst in 30 ccm Petroläther, unter kräftigem Rühren eintropfen. Nach einer weiteren Stde. filtrierte man vom Pyridinhydrochlorid ab. Die Lösung wurde in der Kälte mit Wasser und 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an Aluminiumoxyd (neutral nach BROCKMANN, Säule 15 cm × 1 cm) chromatographiert. Es wurde mit 60 ccm Petroläther eluiert und i. Vak. bei 0° eingengt. Nach Entfernen der letzten Lösungsmittelreste i. Hochvak. hinterblieben die Perester in Form farbloser Öle oder aus Hexan bei 0 bis –20° kristallisierender Feststoffe, die durch Elementaranalyse und IR-Spektrum charakterisiert wurden (Tab. 4). Besonders wurde bei allen Proben auf die Abwesenheit der OH-Absorption des tert.-Butylhydroperoxyds geachtet.

27) H. A. SMITH, D. M. ALDERMAN und F. NADIG, J. Amer. chem. Soc. **67**, 272 [1945].

28) S.-O. LAWESSON und N. C. YANG, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4230 [1959].

29) R. HECHT und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **96**, 1281 [1963]. Die Synthese von Perestern über Carbonsäure-imidazole wurde unabhängig auch von H. A. STAAB und F. GRAF ausgearbeitet (Privatmitteil. von Herrn Prof. Dr. H. A. STAAB); s. H. A. STAAB, W. ROHR und F. GRAF, Chem. Ber. **98**, 1122 [1965].

Tab. 4. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und analytische Daten der Perester
 $R-C(CH_3)_2-CH_2-CO-OO-C(CH_3)_3$

R	% Ausb.	Schmp. bzw. n_D^{20}	C=O (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
					C	H
C ₆ H ₅	88	1.4932	1770	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (250.3)	Ber. 71.97 Gef. 71.59	8.86 8.89
(p)CH ₃ -C ₆ H ₄	84	32-34°	1770	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ (264.4)	Ber. 72.69 Gef. 72.85	9.15 9.26
(p)CH ₃ O-C ₆ H ₄	88	1.5003	1770	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ (280.4)	Ber. 68.54 Gef. 68.99	8.63 8.73
(p)F-C ₆ H ₄	90	1.4816	1774	C ₁₅ H ₂₁ FO ₃ (268.3)	Ber. 67.14 Gef. 67.18	7.89 8.12
(p)Cl-C ₆ H ₄	86	53-54°	1775	C ₁₅ H ₂₁ ClO ₃ (284.8)	Ber. 63.26 Gef. 63.10	7.43 7.59
(m)Cl-C ₆ H ₄	88	1.5055	1765	C ₁₅ H ₂₁ ClO ₃ (284.8)	Ber. 63.26 Gef. 63.37	7.43 7.76
(o)Cl-C ₆ H ₄	82	31°	1770	C ₁₅ H ₂₁ ClO ₃ (284.8)	Ber. 63.26 Gef. 63.25	7.43 7.39
(p)Br-C ₆ H ₄	76	67-68°	1775	C ₁₅ H ₂₁ BrO ₃ (329.2)	Ber. 54.72 Gef. 55.02	6.43 6.44
(m)Br-C ₆ H ₄	85	1.5188	1770	C ₁₅ H ₂₁ BrO ₃ (329.2)	Ber. 54.72 Gef. 55.07	6.43 6.53
(p)NO ₂ -C ₆ H ₄ ^{a)}	87	91-93°	1770	C ₁₅ H ₂₁ NO ₅ (295.3)	Ber. 61.00 Gef. 61.15	7.17 7.08
C ₆ H ₁₁	71	—	1771	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ (256.4)	Ber. 70.27 Gef. 70.60	11.01 10.85
Hydrozimsäure- perester	63	—	1776	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ (222.3)	Ber. 70.24 Gef. 70.84	8.16 8.11

a) Darstellung in Benzol als Lösungsmittel.

3. Darstellung der Vergleichsproben für die Gaschromatographie

tert.-Butylbenzol, Isobutylbenzol, 3-Phenyl-isobuten-(1) und 1-Phenyl-isobuten-(1) waren von früheren Untersuchungen her vorhanden³⁰⁾, ebenso 2,2,3,3-Tetramethyl-1,4-diphenylbutan^{3a)}. *tert.*-Butyl- und Isobutyl-cyclohexan³¹⁾ wurden durch Hydrierung gaschromatographisch rein aus den entsprechenden Aromaten erhalten.

3-Cyclohexyl-isobuten-(1): 32.6 g Cyclohexylbromid (0.20 Mol) wurden in 100 ccm Äther mit 5.0 g (0.21 Mol) Magnesium in die Grignard-Verbindung übergeführt. Nach Zutropfen von 20 g Methallylchlorid wurde über Nacht gerührt und anschließend 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Hydrolyse mit konz. Ammoniumchloridlösung und übliche Aufarbeitung erhielt man 15.5 g (49%) 3-Cyclohexyl-isobuten-(1) mit Sdp. 58-65°, dessen Hauptfraktion bei der erneuten Fraktionierung gaschromatographisch einheitlich war (6-m-Flexol-Weichmacher-Kolonnen der Fa. Beckman Instruments bei 181° und 1.5 at H₂ mit der Strömungsgeschwindigkeit 1.8 l/Stde.).

4. Analyse der Zerfallsprodukte

Die CO₂-Bestimmung erfolgte gravimetrisch, indem der Perester in 1 m Lösung 8-10 Stdn. auf 115° erhitzt wurde und das entweichende Gas im Stickstoffstrom durch eine auf -60° gehaltene Falle und ein Natronasbeströhrchen getrieben wurde. Bei einzelnen Versuchen erfolgte eine volumetrische Kontrollbestimmung mit Hilfe einer Gasbürette. Typische Versuchsergebnisse enthält Tab. 5.

³⁰⁾ C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2599 [1961].

³¹⁾ H. A. SMITH und E. F. H. PENNEKAMP, J. Amer. chem. Soc. 67, 276 [1945].

Tab. 5. CO₂-Ausbeuten beim Zerfall der Perester
 R - C(CH₃)₂ - CH₂ - CO - OO - C(CH₃)₃

R	mg	Lösungsmittel	CO ₂	% d. Th.
C ₆ H ₅	1438.5	Toluol	149 mg	59
C ₆ H ₅	999.7	Toluol	55 ccm	61
C ₆ H ₅	1069.7	Cumol	143 mg	76
C ₆ H ₅	656.0	Tetralin	83 mg	72
C ₆ H ₅	861.0	Chlorbenzol	113 mg	75
(p)Cl - C ₆ H ₄	412.2	Toluol	43 mg	68
(p)CH ₃ O - C ₆ H ₄	679.7	Toluol	84 mg	79
(p)NO ₂ - C ₆ H ₄	538.4	Toluol	22 mg	28

Thermolyseprodukte des β-Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylesters: 1-ccm-Proben einer 1.0 m Lösung des Peresters in Toluol wurden in verschlossenen Ampullen 8 Stdn. auf 120° erhitzt und anschließend direkt in einem Fraktometer 116 der Fa. Perkin-Elmer unter „innerer Eichung mit Fremdstoffzumischung“³²⁾ quantitativ analysiert. Benzol, Aceton und tert.-Butylalkohol wurden bei 59° in einer 3 m langen Carbowax-2000-Dioleat-Säule bei 1.7 at H₂ mit der Strömungsgeschwindigkeit 5.4 l/Stde. getrennt. n-Propylbenzol, die Xylole, tert.-Butylbenzol, Isobutylbenzol, 3-Phenyl-isobuten-(1) und 1-Phenyl-isobuten-(1) ließen sich in einer 6 m langen Flexol-Weichmacher-Säule bestimmen³⁰⁾. Die Identifikation der Verbindungen erfolgte durch ihre Retentionszeiten an verschiedenen hochwirksamen Kolonnen. Bibenzyl, β-Phenyl-isovaleriansäure-methylester, Biphenyl und 2.2.3.3-Tetramethyl-1.4-diphenyl-butan wurden auf einer 3-m-Apiezion-L-Kolonnen mit 2.0 at H₂ und der Strömung 4.3 l/Stde. bei 219° analysiert. Die quantitative Analyse erfolgte hier mit „innerer Eichung durch substanzeigenen Stoff“³²⁾. Zur Identifikation dienten wieder die Retentionszeiten. Der β-Phenyl-isovaleriansäure-methylester wurde hierzu im Kleinansatz aus der Säure mit ätherischem Diazomethan hergestellt und nicht rein isoliert.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Verseifen einer Zersetzungsprobe wurden 9% β-Phenyl-isovaleriansäure isoliert.

Thermolyse des β-Cyclohexyl-perisovaleriansäure-tert.-butylesters: Die Produktanalyse beschränkte sich auf die qualitative gaschromatographische Bestimmung der durch Decarboxylierung entstehenden Kohlenwasserstoffe, um das Auftreten von Umlagerungsprodukten zu überprüfen. tert.-Butyl- und Isobutyl-cyclohexan sowie 3-Cyclohexyl-isobuten-(1) ließen sich in einer 6 m langen Flexol-Weichmacher-Kolonnen bei 195° mit 1.5 at H₂ und der Strömungsgeschwindigkeit 1.8 l/Stde. fast vollkommen trennen.

503.1 mg Perester wurden in 5.0 ccm Chlorbenzol (0.46 Mol/l) gelöst und in einer verschlossenen Ampulle 14 Stdn. auf 130° erhitzt. Bei der gaschromatographischen Analyse konnte nur tert.-Butyl-cyclohexan nachgewiesen werden, neben Aceton und tert.-Butylalkohol.

0.50 g Perester wurden in 4.0 g auf 270–280° erhitztes Dicumyl innerhalb von 10 Min. eingetropt und weitere 10 Min. auf 270° erhitzt. In einer kleinen Destillationsapparat wurden die bis 140°/14 Torr flüchtigen Anteile abdestilliert und gaschromatographisch untersucht. Es konnte nur tert.-Butyl-cyclohexan nachgewiesen werden.

Thermolyse des β-[Anthranyl-(9)]-perpropionsäure-tert.-butylesters: Bei der Thermolyse von 3.94 mMol des Peresters²⁹⁾ in 4.0 ccm siedendem Toluol entstanden 82.3 mg (47.5%) CO₂. Weitere Produkte ließen sich selbst durch langwierige Chromatographie an Aluminiumoxyd nicht rein isolieren.

³²⁾ R. KAISER, Chromatographie in der Gasphase I, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.

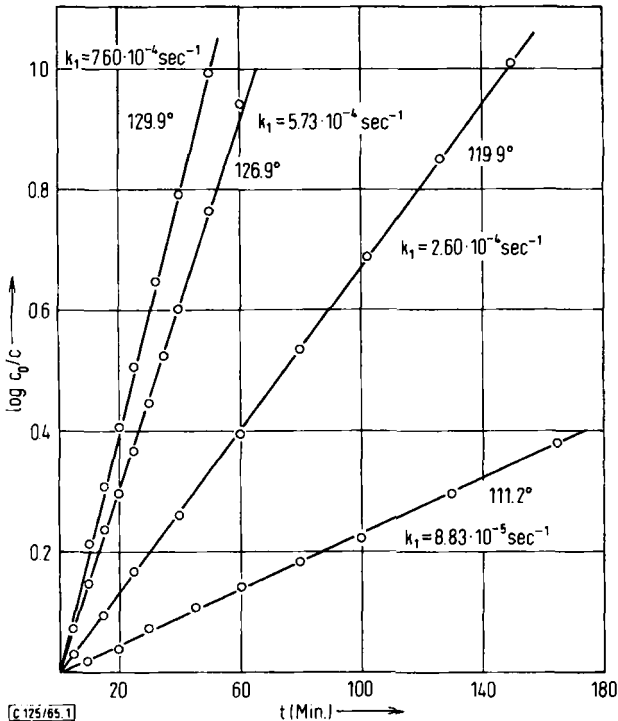
5. Ausführung der kinetischen Messungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrstdg. Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Neutralwaschen, Trocknen und Fraktionieren gereinigt. Vor der Verwendung wurden sie jeweils mit Lampenstickstoff gesättigt.

Proben von je 1.0 ccm einer etwa 0.05 *m* Peresterlösung wurden auf 12 trockene, stickstoffgefüllte Ampullen (0.9 cm \varnothing , 5 cm Länge) verteilt und abgeschmolzen. 6.0 ccm der Stammlösung wurden in eine große Ampulle eingeschmolzen, weitere 6.0 ccm bewahrte man im Kühlschrank bei -5° auf. Die 12 Ampullen wurden gleichzeitig in den auf -0.1° konstanten Thermostaten eingebracht und nach 5–7 Min. Thermostatisierung hintereinander zu definierten Zeiten entnommen und in einem Kältebad von -50° abgeschreckt. Bis zur Konzentrationsbestimmung blieben die Proben im Kühlschrank bei -5° . Die 6.0 ccm enthaltende große Ampulle blieb bis zur völligen Zersetzung des Peresters mindestens 10 Halbwertszeiten lang im Thermostaten.

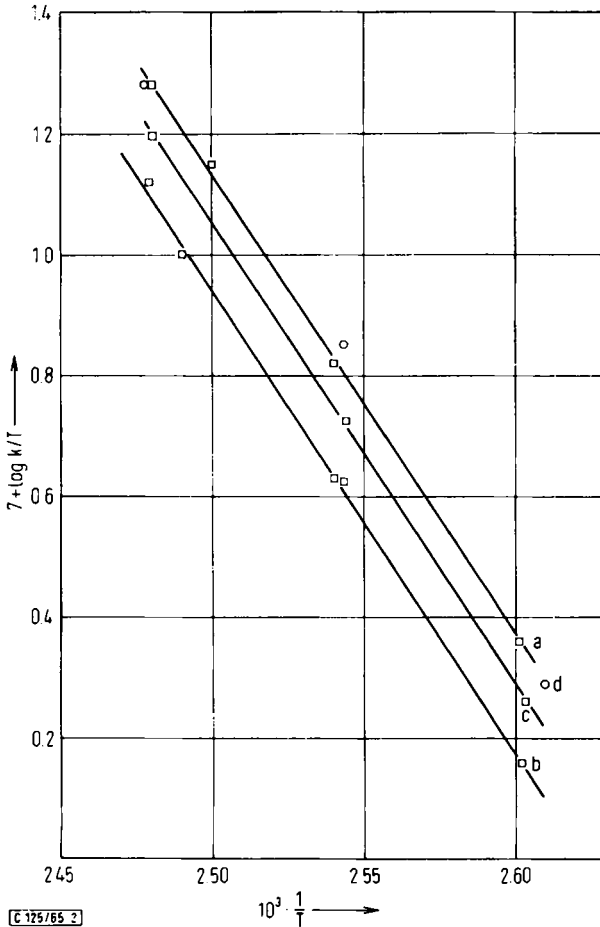
Zur Bereitung von Eichgemischen für die spektrophotometrische Konzentrationsbestimmung wurden aus der völlig zersetzten Peresterlösung und der im Kühlschrank aufbewahrten Stammlösung Mischungen definierten Perestergehalts hergestellt.

Die Konzentrationsbestimmung des Peresters in den Eichgemischen und Kinetikproben erfolgte mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers Mod. 21 in 2 Fixküvetten mit Abstand 0.2 mm durch Bestimmung der Durchlässigkeit beim Maximum der CO-Bande des Peresters. Hierzu wurde das Gerät auf dieser Wellenlänge fixiert und eine Probe nach der anderen bei laufender Trommel etwa $\frac{1}{2}$ Min. registriert. Mit Hilfe der Eichkurve ließ sich für jede Probe aus der Intensität der CO-Absorption direkt die Perester-Konzentration ablesen.



Abbild. 1. Kinetik der Thermolyse von β -Cyclohexyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester in Cumol bei verschiedenen Temperaturen

Auftragen von $\log c_0/c$ gegen die Zeit t — wobei c_0 die Konzentration der Kinetikprobe 1 und c die Konz. der zur Zeit t gezogenen Probe ist — führte im allgemeinen bis zu über 90-proz. Umsatz zu Geraden. Die Eichkurven zeigten nur geringe Abweichungen vom Lambert-Beer-schen Gesetz. Die k_1 -Werte wurden graphisch ermittelt. Sämtliche Messungen wurden dupliziert. In Abbild. 1 finden sich die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Zersetzungen des β -Cyclohexyl-perisovaleriansäure-tert.-butylesters. Abbild. 2 bietet die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstante einiger Perester.



Abbild. 2. Auftragung von $\log (k_1/T)$ nach EYRING gegen $1/T$ für die Thermolyse verschiedener Perester: a) β -Cyclohexyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester; b) β -Phenyl-perbuttersäure-tert.-butylester; c) β -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester; d) β -[Anthranyl-(9)]-perpropionsäure-tert.-butylester

[125/65]