

Christoph Rüchardt¹⁾ und Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger

Organische Peroxide, VIII^{2,3)}

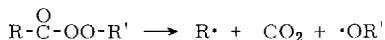
Thermolyse und Solvolyse substituierter *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Mai 1969)

Die Methanolyse des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats erfolgt heterolytisch nach dem *Criegee*-Mechanismus⁴⁾, die Thermolyse in Äthylbenzol durch homolytische Fragmentierung⁴⁾. Die Konkurrenz der beiden Zerfallswege wird durch das Solvens und Substituenten im Peressäureester stark beeinflusst. Kriterien zum Nachweis konkurrierender homolytischer und heterolytischer Zerfallsweisen von Perestern wurden untersucht.

Die kinetische Verfolgung des Peresterzerfalls wurde als Methode zur Bestimmung relativer Radikalstabilitäten verwendet⁵⁾, seit *Bartlett* und *Hiatt*⁶⁾ festgestellt hatten, daß organische Persäureester einstufig homolytisch fragmentieren,



wenn R• ein stabilisiertes Radikal ist. Je besser R• mesomeriestabilisiert ist (z. B. Benzyl < Benzhydryl < Triphenylmethyl⁷⁾), umso rascher soll die Thermolyse erfolgen. So überzeugend auch die Reaktivitätsreihe von *Bartlett* und *Hiatt* durch dieses Konzept zu deuten war, so zeigte doch schon die Kinetik der Thermolyse subst. Phenylperessigsäure-tert.-butylester, die einer σ^+ -Beziehung gehorchte^{4,8,9a)}, daß die Geschwindigkeit des Peresterzerfalls

¹⁾ Neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, 44 Münster, Orléans-Ring 23.

²⁾ Aus der Dissertat. *H.-J. Quadbeck-Seeger*, Univ. München 1967; auszugsweise vorge tragen auf der Chemiedozententagung, 26.–29. 4. 1966 in Würzburg, und dem Internationalen Symposium „Chemie organischer Peroxide“, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin, Sept. 1967.

³⁾ VII. Mitteil.: *C. Rüchardt* und *G. Hamprecht*, Chem. Ber. **101**, 3957 (1968).

⁴⁾ Übersicht bei *C. Rüchardt*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 251 (1966); Uspekhi Chim. XXXVII, 1402 (1968).

⁵⁾ Siehe z. B. *L. B. Humphrey*, *B. Hodgson* und *R. E. Pincock*, Canad. J. Chem. **46**, 3099 (1968); *R. C. Fort* und *R. E. Franklin*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5267 (1968); *J. P. Lorand*, *S. D. Chodroff* und *R. W. Wallace*, ebenda **90**, 5266 (1968).

⁶⁾ *P. D. Bartlett* und *R. R. Hiatt*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958); *P. D. Bartlett*, Experientia [Basel], Suppl. **7**, 275 (1957).

⁷⁾ *J. P. Lorand* und *P. D. Bartlett*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3294 (1966).

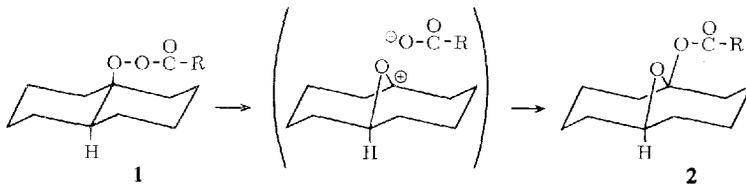
⁸⁾ *P. D. Bartlett* und *C. Rüchardt*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

⁹⁾ ^{9a)} *C. Rüchardt* und *H. Böck*, Chem. Ber. **100**, 654 (1967); ^{9b)} *C. Rüchardt*, *H. Böck* und *I. Ruthardt*, Angew. Chem. **78**, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 253 (1966).

nicht allein hiervon bestimmt wird. Der sich in der σ^+ -Beziehung ausdrückende „polare Effekt“ konnte an anderen Perestern bestätigt werden^{4, 9)} und entspricht einem allgemeinen, für die Reaktivität in Radikalreaktionen wichtigen Phänomen¹⁰⁾. Polare Substituenteneffekte beim Peresterzerfall könnten auch durch konkurrierende ionische Fragmentierungen^{4, 8, 11)} vorgetäuscht werden. Bei der Thermolyse subst. tert.-Butyl-phenylperacetate^{8, 9a)} wurde dies durch Radikalabfangversuche widerlegt. Konkurrierender homolytischer und heterolytischer Zerfall von Perestern ist bekannt^{4, 12)}. Bisher fehlt aber eine quantitative Abgrenzung der beiden Reaktionswege. Es schien uns wichtig, in einem Fall diese Konkurrenz gründlich präparativ und kinetisch zu untersuchen, um Kriterien zu ihrem Nachweis festzulegen und sie von „polaren Effekten bei Radikalreaktionen“¹⁰⁾ zu unterscheiden.

Ein geeignetes Studienobjekt hofften wir in den *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetaten **1** ($R = \text{ArCH}_2$) zu finden. Der heterolytische Zerfall des *trans*-Decalyl-(4a)-perbenzoats **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde von *Criegee* erkannt und ist eingehend mechanistisch untersucht^{4, 13)}.

Selbst in Benzol erfolgt fast ausschließlich Heterolyse, die durch elektronenziehende Substituenten (**1**, $R = \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$) und polare Lösungsmittel stark beschleunigt wird^{13, 4)}.



Wir isolierten in einem Kontrollversuch bei 90° in Äthylbenzol nur 7% CO_2 . Für *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetat **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) war eine nur geringfügig langsamere Ionisation zu erwarten als für das Perbenzoat **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5$). Da jedoch der Radikalzerfall des tert.-Butyl-phenylperacetats^{4, 8, 14)} wegen des Übergangs zur homolytischen Fragmentierung^{4, 6)} 60mal schneller erfolgt als die Homolyse des tert.-Butyl-perbenzoats, erwarteten wir einen entsprechend schnelleren homolytischen Zerfall des Phenylperacetats **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$). Dies sollte die Homolyse mit der Ionisation konkurrenzfähig machen.

- ¹⁰⁾ Siehe z. B. R. Breslow, *Organic Reaction Mechanisms*, S. 220, W. A. Benjamin, Inc., New York—Amsterdam 1965; A. D. Jenkins in G. H. Williams, *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. II, S. 131, Logos Press-Academic Press, Ltd., London—New York 1966.
- ¹¹⁾ C. Rüchardt und H. Schwarzer, *Chem. Ber.* **99**, 1878 (1966); R. E. Pincock und T. E. Kiovsky, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4100 (1965).
- ¹²⁾ Siehe z. B. E. Hedaya, R. L. Hinman, L. M. Kibler und S. Theodoropoulos, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2727 (1964); T. Koenig und W. Brewer, ebenda **86**, 2728 (1964); siehe a. I. c.⁴⁾, und zwar S. 288; H. Haubenstock, *J. org. Chemistry* **33**, 3647 (1968); P. D. Bartlett und H. Minato, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1858 (1963).
- ¹³⁾ ^{13a)} R. Criegee, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 722 (1944); ^{13b)} N. V. Yablokova, V. A. Yablokov und O. F. Rachkova, *Reakts. Sposobnost Org. Soedin., Tartu Gos. Univ.* **3** (2), 223 (1966), zit. nach C. A. **67**, 2670a (1967); N. V. Yablokova, V. A. Yablokov und A. V. Badyanova, *Kinet. Katal.* **8** (1), 49 (1967), zit. nach C. A. **67**, 32147c (1967).
- ¹⁴⁾ P. D. Bartlett und D. M. Simons, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1753 (1960).

Darstellung substituierter *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate **1** (R = ArCH₂)

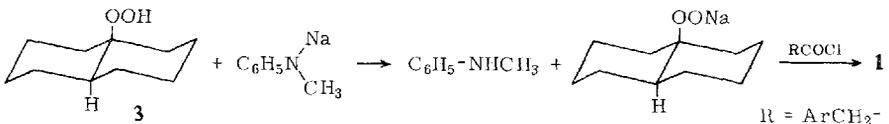
Die als schlecht reproduzierbar¹⁵⁾ beschriebene Darstellung von *trans*-Decalyl-(4a)-hydroperoxid (**3**)¹⁶⁾ wurde durch Verwendung von Decalin, das mit 50% des *cis*-Isomeren¹⁷⁾ angereichert war, und Anwendung eines leichten O₂-Überdrucks verbessert. Nach 24 Stdn. bei 115° erhält man durch Einengen i. Vak. und Fällung mit Petroläther gut reproduzierbar 5% des Hydroperoxids **3**, das hierdurch leicht im 100-g-Maßstab zugänglich ist.

Zahlreiche, unter verschiedensten Bedingungen durchgeführte Versuche, **3** mit Phenylacetylchlorid zu acylieren, schlugen fehl²⁾. Wir nehmen an, daß die rasche Bildung von Phenylketen für die Nebenreaktionen verantwortlich ist. Die Acylierung des Hydroperoxids **3** ist durch 4 Wasserstoffatome in 3-Position zur Hydroperoxidgruppe stark sterisch behindert, so daß vermutlich Nebenreaktionen des Ketens in den Vordergrund treten. Die Acylierung ohne Basenzusatz nach *Milas*¹⁸⁾ führte durch HCl-Katalyse direkt²⁾ zum 1-Phenylacetoxy-11-oxa-tricyclo[4.4.1]hendecan (**2**, R = C₆H₅CH₂).

Auch Phenyllessigsäure-imidazolid¹⁹⁾ acylierte nicht quantitativ²⁾.

Wir versuchten daher, Salze des Hydroperoxids zu acylieren. Wegen der geringen Acidität des Hydroperoxids **3** ist man zur Salzbildung auf die Einwirkung metallorganischer Agenzien angewiesen. Mit Phenyllithium erhielt man dabei selbst bei -10° Phenol, mit Methylmagnesiumbromid bei -15° das Magnesiumsalz als Äthersuspension. Bei der Acylierung mit Phenylacetylchlorid isolierte man aber wieder direkt **2** (R = C₆H₅CH₂), da wasserfreies Magnesiumchlorid als *Lewis*-Säure die Isomerisierung von **1** katalysiert.

Erfolgreich war die Darstellung des Natriumsalzes des Hydroperoxids **3** mit *N*-Methyl-anilin-natrium²⁰⁾, da dieses gegen die Peroxidgruppierung schwächer nucleophil²¹⁾, andererseits aber eine starke Base ist. Diese Methode bietet sich *allgemein zur Salzbildung aus schwach sauren Hydroperoxiden an*. Die Acylierung erfolgte durch Zutropfen einer ätherischen Suspension des Natriumsalzes in eine ätherische Lösung des Phenylacetylchlorids bei -10°. Die umgekehrte Reaktionsführung gelingt nicht.



Zerfall des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats **1** (R = C₆H₅CH₂) in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Methanolyse des Peresters **1** (R = C₆H₅CH₂) verlief bei 25° ($k_1 = 3.50 \cdot 10^{-5}$ sec⁻¹) wie erwartet nur wenig langsamer als die des Perbenzoats **1** (R = C₆H₅; $k_1 =$

15a) H. L. Goering und A. C. Olson, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5853 (1953); 15b) A. C. Cope und G. Holzman, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3062 (1950).

16) R. Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 22 (1944).

17) Siehe bei F. Jaffe, T. R. Steadman und R. W. McKinney, J. Amer. chem. Soc. **85**, 351 (1963).

18) N. A. Milas, D. G. Orphanos und R. J. Klein, J. org. Chemistry **29**, 3099 (1964).

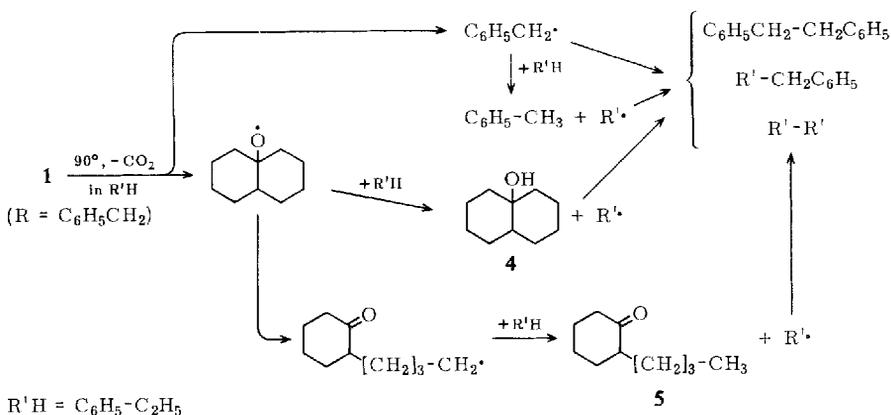
19) R. Hecht und C. Rüchardt, Chem. Ber. **96**, 1281 (1963); H. A. Staab, W. Rohr und F. Graf, Chem. Ber. **98**, 1122 (1965) u. dort zit. Lit.

20) K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthun und A. Wenz, Liebigs Ann. Chem. **511**, 64 (1934).

21) J. O. Edwards und R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **84**, 16 (1962).

$4.90 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ⁴⁾). Nach Solvolyse bei 60° isolierte man nur 0.01 Mol CO_2 pro Mol Perester **1** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), aber 0.56 Mol **2** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) und 0.19 Mol Phenyllessigsäure pro Mol Perester als Produkte des *Criegee*-Zerfalls. Das der Phenyllessigsäure-Bildung entsprechende 11-Oxa-bicyclo[4.4.1]hendecen-(1)^{4,15a)} wurde gaschromatographisch bestimmt. Durch Umesterung²²⁾ waren etwa 20% Phenyllessigsäuremethylester entstanden, die neben 8% Hydroperoxid isoliert wurden.

Völlig andere Produkte entstanden bei der langsamen 90° -Thermolyse in Äthylbenzol. Es waren nurmehr 4% **2** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) und 5% Phenyllessigsäure nachweisbar. Als Produkte der Homolyse fand man 79% CO_2 , 46% *trans*-Decalol-(4a) (**4**), 6% 1-*n*-Butyl-cyclohexanon-(2) (**5**), 15% Bibenzyl und 6% Toluol. Die Halbwertszeit 183 Min. bei 60.4° ist nur neunmal kürzer als die des *tert.*-Butyl-phenylperacetats^{14,8)} in Chlorbenzol.



Entsprechende Produkte hatten *Holmquist* et al. für die Thermolyse des *trans*-Decalyl-(4a)-hydroperoxids (**3**) beschrieben²³⁾.

In Acetonitril bei 60° fand man die Produkte der Homolyse und der Heterolyse in vergleichbaren Mengen: 27% CO_2 , 55% **2** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 17% Phenyllessigsäure, 12% **4**, 16% **5**, 1% Toluol und 7% Bibenzyl neben 1% Bernsteinsäuredinitril. Die einleitend diskutierte Hypothese hatte sich bewahrheitet. Der Perester **1** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) zerfällt konkurrierend homolytisch und heterolytisch und eignet sich zum Studium dieser Konkurrenz.

In Tab. 1 sind die Thermolyse- und Solvolyseprodukte von **1** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) in einer Reihe Solventien aufgeführt. Die CO_2 -Ausbeute kann als Maß der Homolyse gelten. Die Ausbeuten an Phenyllessigsäure und **2** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) ergeben den Anteil der Heterolyse.

Die Konkurrenz von Homolyse und Heterolyse ließ sich auch kinetisch zeigen. Der Zerfall von **1** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln IR-

²²⁾ E. Hedaya und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1661 (1967).

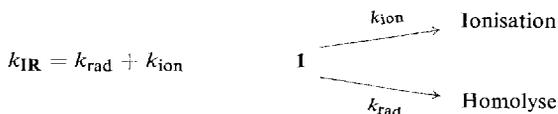
²³⁾ H. E. Holmquist, H. S. Rothrock, C. W. Theobald und B. E. Englund, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5339 (1956).

Tab. 1. Produktanalysen der Thermolyse des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats (1, R = C₆H₅CH₂) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 60°

Lösungsmittel	% CO ₂	% Umlagerungs- produkt 2	% Phenyl- essigsäure	% Heterolyse
Äthylbenzol *)	79	4	5	9
Chlorbenzol	52	24	5	29
Benzonitril	32	54	9	63
Acetonitril	27	55	17	72
Methanol	1	56	19	76

*) Bei 90°.

spektroskopisch durch die Abnahme der Carbonylbande verfolgt^{6,8)} (k_{IR}). Den Zerfallslösungen wurde zur Unterbindung des induzierten Zerfalls Styrol zugesetzt. Selbst bei zehnfacher Verdünnung blieb die Zerfallskonstante innerhalb der Fehlergrenze konstant. Die Geschwindigkeit der Radikalbildung (k_{rad}) ermittelte man unabhängig durch Radikalabfangversuche mit dem stabilen Radikal Galvinoxyl^{8,24)}. Die Differenz der beiden spezifischen Zerfallsgeschwindigkeiten k_{IR} und k_{rad} entspricht der Heterolysegeschwindigkeit k_{ion} :



Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2 und in Abbild. 1 gegen den empirischen Parameter der Solvenspolarität E_T von *Dimroth* und *Reichardt* aufgetragen²⁵⁾.

 Tab. 2. Zerfallskonstanten k_{IR} und k_{rad} des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats 1 (R = C₆H₅CH₂) bei 60°

Lösungsmittel	10 ⁴ k_{IR}	10 ⁴ k_{rad}	E_T ²⁵⁾	Viskosität bei 20° (cP)
Äthylbenzol	0.632	0.670	33.9 ^{b)}	0.67
Chlorbenzol	0.915	0.600	37.5	0.80
Benzonitril	1.48	0.560	42.0	1.40
Acetonitril	2.28	0.532	46.0	0.4
Isopropylalkohol	3.84	0.266	48.6	2.4
n-Butanol	5.45	—	—	—
Methanol	19.6 ^{a)}	—	—	—

a) Titrimetrisch gemessen. b) Wert von Toluol.

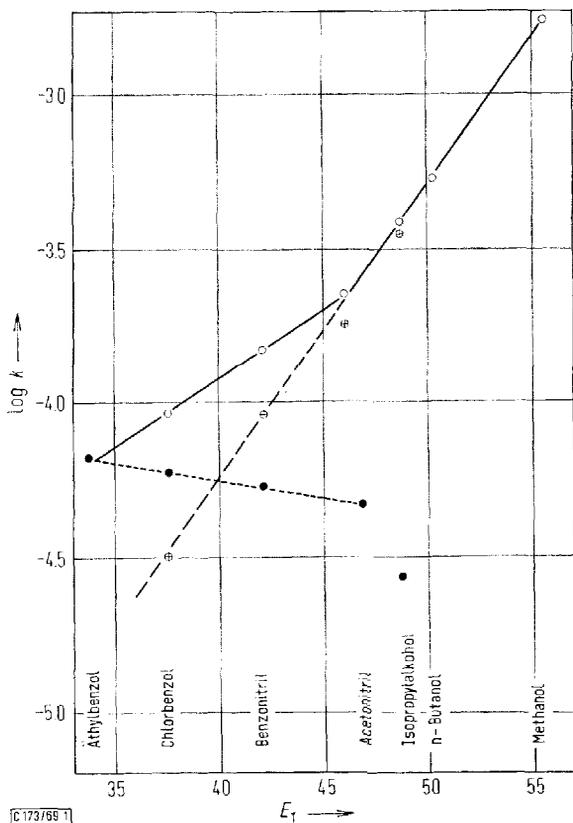
Man beobachtet keine einfache lineare Beziehung für die Zerfallskonstante k_{IR} von 1 (R = C₆H₅CH₂) mit E_T . In den polaren Lösungsmitteln ist die Steigung der Geraden, wie erwartet, größer als im Bereich der wenig polaren Solventien. Der

 24) P. D. Bartlett und T. Funahashi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2596 (1962).

 25) Übersicht bei C. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 29 (1965).

Knick der Kurve findet sich in den Lösungsmitteln, in denen Produkte von Homolyse und Heterolyse in vergleichbarer Menge anfallen. Die durch Radikalabfangversuche ermittelten Radikalbildungskonstanten k_{rad} sind wie üblich^{4,26)} wenig vom Lösungsmittel abhängig.

Das geringe Absinken der k_{rad} -Werte mit steigender Viskosität könnte durch Käfigreaktionen²⁷⁾ verursacht sein, wodurch die Radikalbildungsgeschwindigkeit scheinbar absinkt. Lediglich die Viskosität des Acetonitrils ist mit dieser Deutung nicht vereinbar. Die fast völlige Übereinstimmung von k_{IR} und k_{rad} in Äthylbenzol zeigt allerdings, daß in diesem Solvens keine Käfigrekombination erfolgt, im Unterschied zur Thermolyse des tert.-Butylphenylperacetats⁸⁾. Dies ist vermutlich durch den sterischen Effekt der vier Wasserstoffatome in 3-Stellung zum Sauerstoff des Decalyl-(4a)-oxy-Radikals begründet. Die Geschwindigkeit der Radikaldimerisation ist stark von sterischer Hinderung abhängig²⁸⁾.



Abbild. 1. $\log k_1$ der Thermolyse von *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetat **1** ($R = C_6H_5CH_2$) bei 60.4° in Lösungsmitteln verschiedener Polarität²⁵⁾. ○ $\log k_{\text{IR}}$; ● $\log k_{\text{rad}}$; ⊕ $\log k_{\text{ion}}$ (nach $k_{\text{ion}} = k_{\text{IR}} - k_{\text{rad}}$)

²⁶⁾ Siehe aber C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1871 (1966).

²⁷⁾ Siehe z. B. R. C. Lamb und J. G. Pacifci, J. physic. Chem. **70**, 314 (1966).

²⁸⁾ S. F. Nelsen und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **88**, 137, 143 (1966).

Bildet man die Differenz von k_{IR} und k_{rad} , so erfaßt man nach oben aufgestellter Beziehung den heterolytischen Anteil der Zerfallskonstante k_{ion} (s. Abbild. 1). Dessen lineare Beziehung mit E_{T}^{25} über einen großen Solvensbereich ist sehr befriedigend und darf als kinetische Bestätigung für die Konkurrenz von Heterolyse und Homolyse gewertet werden.

Häufig wird eine lineare Beziehung zwischen $\log k/T$ und $1/T$, die zur Ermittlung der Aktivierungsparameter dient, als Indiz eines einheitlichen Reaktionsablaufs gewertet²⁹⁾. Aus Abbild. 2 geht hervor, daß dieses Kriterium den Wechsel im Zerfallsmechanismus von **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) nicht nachzuweisen gestattet. In Acetonitril und in Äthylbenzol stellt man wenig unterschiedliche ΔH^\ddagger - (24.8 bzw. 26.7 kcal/Mol) und ΔS^\ddagger -Werte (-1.1 bzw. +2.2 Clausius) fest, obwohl die Produktanalysen einen starken Unterschied im Anteil der Heterolyse anzeigen. Die Beziehung zu ΔH^\ddagger (27.9 kcal/Mol) und ΔS^\ddagger (2.0 Clausius) des tert.-Butylphenylperacetat-Zerfalls in Chlorbenzol ist sehr eng. Aktivierungsparameter sind demnach eine unempfindliche Sonde zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen.

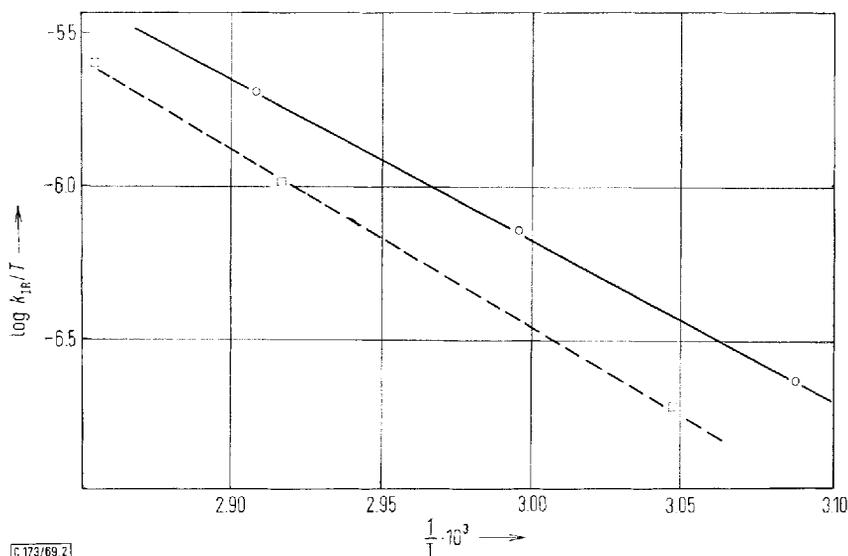


Abbildung 2. Solvensabhängigkeit der Aktivierungsparameter für **1** ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$). \circ Acetonitril; \square Äthylbenzol

Substituenteneinfluß auf den Zerfall von *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetat (**1**, $R = \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$)

Für die Heterolyse von subst. *trans*-Decalyl-(4a)-perbenzoaten in Methanol bei 25° fand man^{4,13)} eine *Hammett*-Beziehung mit positivem ρ -Wert ($\rho = +1.34$). Substituenten erster Ordnung verlangsamten, solche zweiter Ordnung beschleunigen die Umlagerung. Die homolytische Fragmentierung von tert.-Butylphenylperacetaten folgt dagegen einer σ^\ddagger -Beziehung mit negativem ρ -Wert⁸⁾ ($\rho = -1.04$ in Chlorbenzol bei

²⁹⁾ Siehe z. B. A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 23, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

120° und -1.20 in Toluol bei 56°). Bei substituierten *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetaten (**1**, R = ArCH₂) sollten somit Heterolyse und Homolyse von Substituenten in entgegengesetzter Weise beeinflusst werden.

Da in Acetonitril Homolyse und Heterolyse nebeneinander stattfinden, eignete sich dieses Lösungsmittel für die Untersuchung von Substituenteneinflüssen besonders gut. Die Produktverteilung in Tab. 3 zeigt eindeutig den erwarteten Wechsel im Zerfallsmechanismus mit dem Substituenten auf. *p*-Methoxy-Substitution ließ den Radikalzerfall in den Vordergrund treten, *p*-Nitro-Substitution dagegen die Heterolyse. Die Neigung des Peresters der *p*-Nitro-phenylessigsäure (**1**, R = 4-NO₂-C₆H₄CH₂) zur Heterolyse ist so groß, daß diese selbst im unpolaren Äthylbenzol bevorzugt eintrat. Bei der Zersetzung wurden 17% CO₂, 18% *p*-Nitro-phenylessigsäure und 54% Umlagerungsprodukt **2** (R = 4-NO₂-C₆H₄CH₂) erhalten.

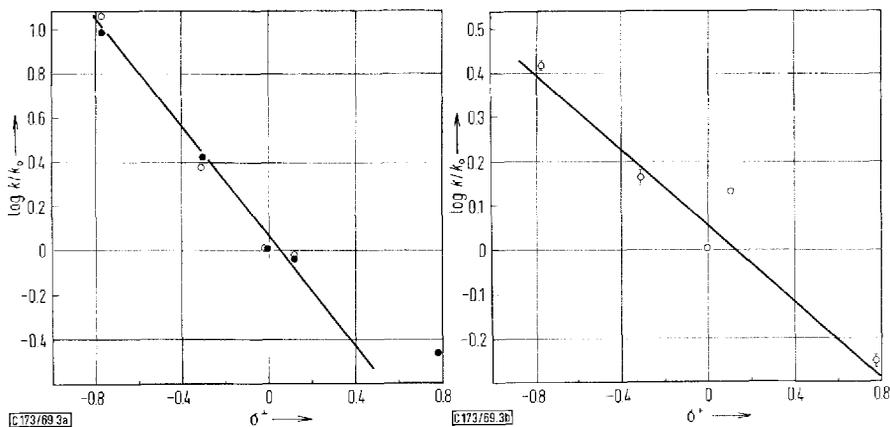
Tab. 3. Zerfallsprodukte subst. *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate (**1**, R = X-C₆H₄CH₂) in Acetonitril bei 60°

Substituent X	CO ₂ in %	subst. Phenyl- essigsäure in %	2 (R = X-C ₆ H ₄ CH ₂) in %
<i>p</i> -CH ₃ O	67	16	13
<i>p</i> -CH ₃	39	19	42
H	27	21	54
<i>p</i> -Cl	17	29	51
<i>p</i> -NO ₂	4	37	63

Die gleiche kinetische Analyse, die sich bei der Bestimmung des Solvenseinflusses bewährt hatte, wurde auf den Substituenteneinfluß übertragen. In Tab. 4 finden sich die unimolekularen Zerfallskonstanten der substituierten Persäureester **1** (R = ArCH₂) k_{IR} in Acetonitril bei 50.6°. Gegen σ bzw. σ^+ aufgetragen ergibt sich keine einfache *Hammitt*-Beziehung. Vielmehr beschleunigen sowohl elektronenliefernde als auch elektronenanziehende Substituenten den Zerfall. Offensichtlich ist dies das Ergebnis konkurrierender ionischer und radikalischer Zerfallsweise. Die Solvolyse der *trans*-Decalyl-(4a)-perbenzoate in Methanol zeigte $\rho = +1.34$, der Substituenteneinfluß auf die Ionisation der Phenylperacetate **1** (R = ArCH₂) muß daher kleiner sein.

Tab. 4. Zerfallskonstanten subst. *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate (**1**, R = X-C₆H₄CH₂) in Acetonitril bei 50.6°

X	$10^5 \cdot k_{\text{IR}} \text{ sec}^{-1}$	$10^5 k_{\text{rad}} \text{ sec}^{-1}$	$10^5 k_{\text{IR}} \cdot \% \text{CO}_2 / 100$
<i>p</i> -CH ₃ O	31.7	16.3	21.2
<i>p</i> -CH ₃	10.9	4.34	4.30
H	6.81	1.67	1.85
<i>p</i> -Cl	10.4	1.51	1.77
<i>p</i> -NO ₂	28.0	0.575	1.12



Abbild. 3. Substituentenabhängigkeit der Radikalbildungsgeschwindigkeit aus den Perestern **1** ($R = X-C_6H_4CH_2$) bei $50,6^\circ$ a) in Acetonitril; $\rho \sim -1,25$ (\bullet Radikalabfang mit Galvinoxyl; \circ k_{IR} : % $CO_2/100$); b) in Äthylbenzol; $\rho \sim -0,43$ (Radikalabfang mit Galvinoxyl)

Die Radikalbildungsgeschwindigkeiten aus vier der subst. Persäureester **1** ($R = ArCH_2$) in Acetonitril bei $50,6^\circ$ lassen sich andererseits brauchbar durch σ^+ erfassen ($\rho = -1,25$), wenn man den Wert des *p*-Nitro-phenylperessigsäureesters außer Betracht läßt (s. Abbild. 3a). Auch von den Phenyperessigsäure-tert.-butylestern zerfiel der nitrosubstituierte Vertreter schneller als es σ^+ entspricht^{8,9b}). Fast die gleiche Beziehung findet man, wenn man den radikalischen Anteil der Zerfallsgeschwindigkeit dieser Peroxide durch Multiplikation von k_{IR} mit der prozentualen Ausbeute an CO_2 (s. Tab. 3) ermittelt (s. Abbild. 3a). Nur die homolytische Fragmentierung ist mit Decarboxylierung verbunden.

Ein Vergleich des ρ -Wertes ($-1,25$) mit dem des Zerfalls der tert.-Butyl-phenylperacetate in Toluol ($-1,20$ bei 56°) legt nahe, daß es sich in beiden Beispielen um gleichartige radikalische Fragmentierungen handelt. Aus der Differenz von k_{IR} und k_{rad} erhält man jedoch keine vernünftige Beziehung für die Ionisationsgeschwindigkeit mit σ . Es wurde nicht geprüft, ob Käfigrekombination oder begleitender induzierter Zerfall in einzelnen Beispielen hierfür verantwortlich ist.

Die Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der Thermolyse subst. *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate **1** ($R = ArCH_2$) in Äthylbenzol bei $50,6^\circ$ folgte ebenfalls grob einer σ^+ -Beziehung (s. Abbild. 3b). Der ρ -Wert sinkt jedoch auf $-0,43$. In diesem Solvens wurde allerdings der Wert für **1** ($R = 4-NO_2-C_6H_4CH_2$) berücksichtigt, in Acetonitril jedoch nicht; hierdurch ist der geringe ρ -Wert teilweise zu erklären. Er weist darauf hin, daß die Partialladungen im Übergangszustand der homolytischen Fragmentierung^{8,9b}) im unpolaren Solvens kleiner sind als im polaren. Ein Effekt, der bisher noch nicht beobachtet worden war.

Die präparative und kinetische Analyse des Substituenteneinflusses hat gezeigt, daß eine Konkurrenz zwischen Heterolyse und Homolyse hierdurch gut zu erkennen ist. Es bestätigt sich, daß die σ^+ -Beziehung für die Zerfallskonstanten der subst.

Phenylperessigsäure-tert.-butylester^{8,9b}), wie früher angenommen, nicht durch eine mit der Homolyse konkurrierende heterolytische Fragmentierung (unter CO₂-Abspaltung¹¹) verursacht ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Max-Buchner-Forschungsstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Peroxide

1. *trans-Decalyl-(4a)-hydroperoxid* (3) wurde nach folgender modifizierter Vorschrift der Literatur¹³) bereitet: Technisches Decalin wurde, falls es weniger als 50% des *cis*-Isomeren enthielt, langsam in einer 1.5 m langen versilberten Füllkörperkolonne bei 10 Torr fraktioniert, bis das Destillat mehr als 50% des höhersiedenden *cis*-Isomeren enthielt. Der Rückstand eignete sich zur Autoxydation. Die gaschromatographische Analyse ließ sich auf einer mit 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur gefüllten 3 m Stahlsäule bei 160° in einem Perkin-Elmer-Fraktometer 116 mit 2 l H₂/Stde. durchführen.

Die Autoxydation von 3.6 l Decalin wurde in einem mit Intensivkühler und bis kurz über den Boden reichender Gasfritte versehenen 4-l-Dreihalskolben in einem 115°-Ölbad vorgenommen. An den Intensivkühler war eine Leerfalle und eine halb mit Quecksilber gefüllte Falle angeschlossen, so daß bei Durchperlen von ca. 1 l O₂/Min. im Reaktionsgefäß ein Überdruck von 20–30 Torr herrschte. Nach 24 Stdn. brach man die Reaktion ab und wusch das erkaltete Reaktionsgemisch 3–6 mal mit je 400 ccm 2 n NaOH, bis diese sich nicht mehr nennenswert färbte. Nach Trocknen über CaCl₂ und Filtrieren engte man am Rotationsverdampfer ein (40–50°/0.3 Torr), wobei die Vorlage auf –20° zu kühlen ist. Sobald sich das Hydroperoxid 3 in feinen Nadeln im Kühler abzuscheiden begann, wurde der ölige, leicht gelbe Rückstand mit dem doppelten Vol. Petroläther (35–45°) versetzt und zur Kristallisation 12 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Filtration wurde die Mutterlauge nochmals in gleicher Weise konzentriert und nach dem Versetzen mit Petroläther und Animpfen auf –30° gekühlt. Die Ausbeute betrug, je nach Decalin-Qualität, 120–200 g 3 (3.2–5.3%) mit Roh-Schmp. 86–92°. Die Reinigung ist durch mehrfaches Umlösen aus Petroläther (50–60°) möglich, wobei die Mutterlauge aufzuarbeiten sind. Kräftige farbl. Nadeln mit Schmp. 95–96° (Lit.^{13a}): 95–96°). Das zurückgewonnene Decalin kann nach gutem Trocknen wieder eingesetzt werden, falls sein *cis*-Gehalt noch ausreicht. Auf eine vollständige Destillation wurde wegen möglicher Explosionsgefahr verzichtet.

2. *Natriumsalz des Hydroperoxides 3*: Eine Lösung von *N-Methyl-anilin-natrium*^{20, 30}) wurde durch Glaswolle in einen Tropftrichter filtriert³⁰), um Reste Natrium zu entfernen. Sämtliche Operationen müssen unter nachgereinigtem Lampenstickstoff vorgenommen werden³¹). Zur Gehaltsbestimmung entnahm man 5.00 ccm der Lösung mit einer Pipette (Peleus-Ball), solvolysierte mit 3.0 ccm Methanol und titrierte nach Zusatz von 40 ccm dest. Wasser mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein: 27.25; 27.30; 27.20 ccm; die Lösung war demnach 0.545 m.

Die Konzentration der Lösung hält man tunlichst unter 0.65 m, da andernfalls *N-Methyl-anilin-natrium* bei 25° auszukristallisieren beginnt.

³⁰) K. Ziegler in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/2, S. 760, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

³¹) H. Lux, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, S. 61, J. Barth, Leipzig 1954.

48.0 g (0.282 Mol) *trans-Decalyl-(4a)-hydroperoxid* (**3**) wurden in einem mit Kühler, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich ausgestatteten Dreihalskolben vorgelegt und nach viermaligem Evakuieren und Füllen mit Reinst-Stickstoff³¹⁾ in 150 ccm absol., sauerstofffreiem Äther gelöst. Aus dem geeichten Tropftrichter ließ man bei -20° unter Rühren in 1.5 Stdn. 485 ccm (0.264 Mol) der *N-Methyl-anilin-natrium*-Lösung zufließen, wobei nach wenigen Min. das farblose Natriumsalz des Hydroperoxids auszukristallisieren begann. Nach halbstgd. Rühren bei 0° ließ man das Salz bei 0° absitzen. Die überstehende Lösung saugte man vorsichtig unter Stickstoff ab. Nach Zufügen von 200 ccm absol. Äther filtrierte man das Natriumsalz von **3** in einem modifizierten Schlenk-Rohr durch eine Glasfritte ab. Nach dreimaligem Waschen mit je 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff trocknete man das Salz unter Stickstoff und füllte 41.5 g (216 mMol, 81 %) in das mit Gummistopfen verschlossene Vorratsgefäß ab. Das Salz verpufft in der Flamme heftig. Es absorbiert im IR bei $3500-2700/\text{cm}$. Die Kristallgröße hängt von der Temp. bei der Darstellung ab, bei -10° fällt es staubförmig an, bei -35° in feinen Körnchen. Das Salz hydrolysiert an der Luft nicht merklich und selbst in Wasser nur langsam. In feuchten organischen Solventien unterliegt es jedoch rascher Hydrolyse.

3. Substituierte *trans-Decalyl-(4a)-phenylperacetate* (**1**, R = X-C₆H₄CH₂)

Die Säurechloride waren frisch destilliert und zeigten die in der Lit.³⁾ beschriebenen physikalischen Eigenschaften. Die Darstellung des unsubstituierten Peresters wird als Beispiel genau beschrieben:

trans-Decalyl-(4a)-phenylperacetat (**1**, R = C₆H₅CH₂): In einem 100-ccm-Dreihalskolben tropfte man in 30 Min. zu 4.97 g (32.2 mMol) *Phenylacetylchlorid* in 30 ccm absol. Äther unter kräftigem Rühren bei -10° die Suspension von 6.19 g (32.2 mMol) *Natriumsalz des trans-Decalyl-(4a)-hydroperoxids* (**3**) in 40 ccm Äther. Ein schwacher Stickstoffstrom verhinderte den Zutritt der Luftfeuchtigkeit. Nach 1stdg. Rühren bei 0° schüttelte man mit 50 ccm 10proz. Hydrogencarbonatlösung sowie 50 ccm Eiswasser aus und trocknete mit Magnesiumsulfat. Anschließend wurde die Lösung bei -50° innerhalb von 10 Min. durch eine Al₂O₃-Säule (12 × 1 cm, neutral, Akt.-St. I) gedrückt und bei 0° mit 80 ccm absol. Äther eluiert. Durch Einengen i. Vak. isolierte man 8.72 g (94 %) farbl. öligen *Perester* **1** (R = C₆H₅CH₂) mit n_D^{20} 1.5220, der innerhalb mehrerer Tage bei -20° kristallisierte. Schmp. $40.5-41.5^{\circ}$.

IR (Film): 1765/cm.

C₁₈H₂₄O₃ (288.4) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.74 H 8.30

trans-Decalyl-(4a)-p-methoxy-phenylperacetat (**1**, R = 4-CH₃O-C₆H₄CH₂): Aus 8.23 g (44.6 mMol) *Homoanisäurechlorid* und 8.57 g (44.6 mMol) *Natriumsalz des Hydroperoxids* **3** erhielt man bei gleicher Arbeitsweise 12.5 g (39.2 mMol, 88 %) öligen farbl. *Perester* mit n_D^{20} 1.5239 und CO-Bande bei 1765/cm (Film).

C₁₉H₂₆O₄ (318.4) Ber. C 71.67 H 8.23 Gef. C 71.54 H 8.60

trans-Decalyl-(4a)-p-tolylperacetat (**1**, R = 4-CH₃-C₆H₄CH₂): 7.32 g (43.4 mMol) *p-Tolylacetylchlorid* und 8.35 g (43.4 mMol) *Natriumsalz von 3* lieferten analog 11.3 g (37.4 mMol, 86 %) farbl. *Perester*. n_D^{20} 1.5210; CO (Film): 1765/cm.

C₁₉H₂₆O₃ (302.4) Ber. C 75.46 H 8.67 Gef. C 75.04 H 8.78

trans-Decalyl-(4a)-p-chlor-phenylperacetat (**1**, R = 4-Cl-C₆H₄CH₂): Analog stellte man aus 7.35 g (38.8 mMol) *p-Chlor-phenylacetylchlorid* und der äquimolaren Menge *Natriumsalz von 3* 11.5 g (35.5 mMol, 92 %) kristallinen, blaßgelben *Perester* her, der nach Tieftemperatur-

kristallisation aus Petroläther (40–60°) in farb. derben Tafeln mit Schmp. 51–52° erhalten wurde. IR (KBr): 1765/cm.

$C_{18}H_{23}ClO_3$ (322.8) Ber. C 67.00 H 7.18 Gef. C 67.24 H 7.54

trans-Decalyl-(4a)-p-nitro-phenylperacetat (**1**, $R = 4-NO_2-C_6H_4CH_2$): Nach der Umsetzung von 8.44 g (42.3 mMol) *p*-Nitro-phenylacetylchlorid und 8.13 g (42.3 mMol) Natriumsalz von **3** in 120 ccm Äther bei –20° fügte man 60 ccm Methylenchlorid zu. Nach üblichem Rühren und Waschen filtrierte man einen braunen Niederschlag ab. Nach Chromatographie an einer 4 cm langen Al_2O_3 -Säule isolierte man 11.2 g (33.6 mMol, 80%) *Perester*, der nach dreifacher Tieftemperaturkristallisation aus Äther in blaßgelben Täfelchen mit Schmp. 90.5–91.5° in 42proz. Reinausb. anfiel. IR (KBr): 1765/cm.

$C_{18}H_{23}NO_5$ (333.4) Ber. C 64.85 H 6.95 Gef. C 65.11 H 7.00

Die vergeblichen Versuche zur Darstellung der *Perester* durch Acylierung des Hydroperoxids selbst bzw. der Magnesium- oder Lithiumsalze finden sich in l. c.²⁾ beschrieben.

Produktanalysen der Zerfallsreaktionen der *Perester 1* ($R = ArCH_2$)

1. *Zerfall von 1* ($R = C_6H_5CH_2$) in verschiedenen Lösungsmitteln: Die Bedingungen und Ergebnisse der Thermolyse finden sich in Tab. 5. Die CO_2 -Bestimmung erfolgte gravimetrisch, indem man durch das Reaktionsgefäß CO_2 -freien Stickstoff spülte, der anschließend einen Kühler, eine –30°-Falle, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein Natronasbestrohr passierte, dessen Gewichtszunahme festgestellt wurde.

Tab. 5. CO_2 -Ausb. beim Zerfall von **1** ($R = C_6H_5CH_2$) in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	Perester g	mMol	Konz. Mol/l	T	Zeit (Std.)	CO_2 -Ausb. mg	%
Äthylbenzol	1.813	6.29	0.105	90°	26	225	81.4
Äthylbenzol	2.011	6.96	0.104	90°	36	233	76.2
Chlorbenzol	1.178	4.08	0.102	63°	36	93.5	52.1
Benzonitril	1.201	4.16	0.104	63°	48	57.6	31.5
Acetonitril	2.960	10.26	0.158	60°	30	119	26.4
Acetonitril	2.279	7.90	0.158	60°	32	97.2	28.0
Methanol	2.305	8.00	0.134	54°	48	6.8	1.9
	3.107	10.77	0.216	50°	26	2.5	0.5
Äthylbenzol ^{a)}	2.204	8.03	0.177	90°	32	22.8	0.06

^{a)} *trans-Decalyl-(4a)-perbenzoat*.

Die Ausbeute an *Phenyllessigsäure* bestimmte man durch Ausschütteln mit einer definierten Menge 0.1 *n* NaOH und Wasser und anschließende Rücktitration gegen Phenolphthalein. Es folgte die qualitative Bestimmung der Säure durch Extraktion und Isolierung. Folgende Ergebnisse wurden nach der Thermolyse in Äthylbenzol gefunden und sind typisch für die anderen Solventien:

Perester g	mMol	0.1 <i>n</i> NaOH ccm	0.1 <i>n</i> HCl ccm	Mol Säure/ Mol <i>Perester</i>
3.824	13.25	125.00	119.90	0.030
3.247	11.26	75.00	68.75	0.055

Beim Versuch in Methanol wurde die Säure direkt titriert, beim Acetonitrilansatz erfolgte die Bestimmung nur gravimetrisch.

Die Bestimmung des 1-Phenylacetoxy-11-oxa-bicyclo[4.4.1]hendecans (**2**, $R = C_6H_5CH_2$) wurde nach der Säurebestimmung durch Trocknen und Konzentrieren der Lösung i. Vak. vorgenommen. Der Rückstand wurde in Methanol mit überschüss. KOH unter Rückfluß verseift. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrfacher Extraktion mit Methylenchlorid erfolgte die Bestimmung des 6-Hydroxy-cyclodecanons-(1) gaschromatographisch in einer 20% Apiezon auf Kieselgur enthaltenden 1.5-m-Säule bei 176° mit Biphenyl als Standard. Durch mehrere Blindproben mit reinem **2** ($R = C_6H_5CH_2$) wurde festgestellt, daß bei standardisierter Arbeitsweise reproduzierbar 70.1% 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) pro Mol **2** ($R = C_6H_5CH_2$) erfaßt werden. Die Analysen wurden entsprechend korrigiert.

In den beiden Ansätzen in Äthylbenzol (s. o.) bestimmte man 65.0 bzw. 47.7 mg 6-Hydroxy-cyclodecanon, entsprechend 41 bzw. 36 mMol/Mol Perester nach Korrektur. Bei den Versuchen in Methanol, Chlorbenzol und Benzonitril wurde **2** ($R = C_6H_5CH_2$) gravimetrisch bestimmt.

Weitere flüchtige Produkte wurden präparativ gaschromatographisch im Wilkins-Autopreparat (30% Carbowax auf Kieselgur, 212°, 6 m) isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert; die quantitativen Analysen erfolgten gaschromatographisch.

In der Zerfallslösung von **1** ($R = C_6H_5CH_2$) in Äthylbenzol bestimmte man auf diese Weise: 0.028 Mol Benzaldehyd/Mol Perester. 0.055 bzw. 0.071 Mol 1-n-Butyl-cyclohexanon-(2) (**5**)/Mol Perester. Eine Vergleichsprobe²³ wurde präpariert. 0.490 bzw. 0.436 Mol trans-Decalol-(4a) (**4**)/Mol Perester. Eine Vergleichsprobe wurde durch katalytische Hydrierung des Hydroperoxids **3**¹³ bereitet. Ca. 8% $\Delta^{4a,8a}$ -Octalin und ca. 4% Acetophenon isolierte man präparativ gaschromatographisch; 0.06 Mol Toluol, 0.14 Mol Bibenzyl, 0.10 Mol 1.2-Diphenyl-propan und 0.02 Mol 2.3-Diphenyl-butan (meso- und DL- im Verhältnis 1 : 1)/Mol Perester bestimmte man quantitativ in einer 20%-Siliconöl-SE-30 Kolonne bei 180°.

Cyclodecanon und 11-Oxa-bicyclo[4.4.1]hendecan-(1)^{15a,32} waren beim Zerfall in Äthylbenzol nicht feststellbar. In Acetonitril wurde letzteres in 10proz. Ausb. gaschromatographisch ermittelt (20% Carbowax-dioleat auf Kieselgur bei 191°).

In den anderen Solventien wurden die Analysen analog durchgeführt. Einzelheiten finden sich in I. c.²). Im Methanolversuch bestimmte man den Phenyllessigsäure-methylester präparativ und analytisch gaschromatographisch, Decalylhydroperoxid jodometrisch.

2. Thermolyse substituierter Perester **1** ($R = ArCH_2$) in Acetonitril: Thermolysebedingungen und CO₂-Ausb. finden sich in Tab. 6.

Tab. 6. Produkte der thermischen Zersetzung der Perester **1** ($R = X-C_6H_4CH_2$) in Acetonitril bei 60°

X	Perester g	Mol/l	Zeit (Stdn.)	CO ₂ mg	Säure mMol	2 mMol
p-NO ₂	1.690	0.169	24	7.4	1.95	3.23
	1.920	0.164	24	11.8	2.13	3.55
p-Cl	1.499	0.133	22	37.1	1.41	2.30
	1.662	0.172	24	36.3	1.48	2.67
p-CH ₃	2.024	0.191	26	122	1.23	2.96
	2.012	0.193	24	111	1.42	2.73
p-CH ₃ O	1.479	0.155	28	142	0.67	—
	1.377	0.173	30	123	0.76	0.55

³²) P. D. Bartlett und J. L. Kice, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5591 (1953).

Die Reaktionslösungen der CO_2 -Bestimmungen wurden am Rotationsverdampfer bei 30° von Acetonitril befreit, in 100 ccm Äther aufgenommen und zweimal mit 50.00 ccm 0.1 *n* NaOH und einmal mit 50 ccm dest. Wasser ausgeschüttelt. Durch Titration der wäßr. Lösungen mit 0.1 *n* HCl gegen Phenolphthalein bestimmte man den Säureanteil (s. Tab. 6). Die Säuren wurden anschließend mit CH_2Cl_2 extrahiert und durch Schmp. und IR-Spektrum charakterisiert.

Nach Abdestillieren des Äthers wurden vom Rückstand in 3 Stdn. bei $120^\circ/0.001$ Torr flüchtige Bestandteile abgezogen. Dann wurde mit 10 ccm Petroläther ($40-60^\circ$) angerieben, wobei im Kühlschrank Kristallisation einsetzte. Nach der Ausbeutebestimmung (s. Tab. 6) kristallisierte man die Verbindungen **2** ($\text{R} = 4\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) zur Analyse um (s. Tab. 7).

Tab. 7. Charakterisierung der Verbindungen **2** ($\text{R} = 4\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$)

X	Schmp. (Solvens)	Kristall- form	$\text{CO}^{\text{a)}}$ cm^{-1}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					C	H
CH_3O	$80-81^\circ$ (Methanol)	Prismen	1730	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (318.4)	Ber. 71.67 Gef. 72.02	8.23 8.34
CH_3	$70.5-71.5^\circ$ (Petroläther)	Tafeln	1725	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (302.4)	Ber. 75.46 Gef. 75.72	8.67 9.02
H	$59.5-60.5^\circ$ (Petroläther)	Spieße	1725	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (288.4)	Ber. 74.97 Gef. 74.77	8.39 8.26
Cl	$83.5-84.5^\circ$ (Cyclohexan)	Körner	1725	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClO}_3$ (322.8)	Ber. 67.00 Gef. 66.98	7.18 7.18
NO_2	$122-123^\circ$ (Methanol)	Spieße	1725	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (333.4)	Ber. 64.85 Gef. 64.75	6.95 6.91

^{a)} KBr-Preßling. ^{b)} Nach Chromatographie an Al_2O_3 in Äther.

Kinetische Versuche

Die Arbeitsweise der *IR-spektroskopisch durchgeführten kinetischen Versuche* wurde bereits früher beschrieben^{8, 33)}.

Die Ergebnisse finden sich in Tab. 8. Abbild. 4 zeigt typische Beispiele, graphisch wiedergegeben.

Die Aktivierungsparameter wurden mit der *Eyring-Gleichung*²⁹⁾ unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate³⁴⁾ berechnet.

Für die *Radikalabfangversuche* zur kinetischen Verfolgung des Peresterzerfalls diente Galvinoxyl²⁴⁾ als Radikalabfänger in 99.4-proz. Reinheit (jodometrisch bestimmt). λ_{max} 410 nm ($\epsilon = 24100$); 770 nm ($\epsilon = 645$) in Benzol (Lit.^{8, 24)}: λ_{max} 410 nm ($\epsilon = 24000$); 770 nm ($\epsilon = 607$).

Zur Messung diente ein Einstrahl-Spektralphotometer PMQ II der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, versehen mit einem thermostatisierbaren Küvettenhalter²⁾. In einem evakuierbaren Schlenk-Rohr mit angeschmolzener Küvette²⁾ wurden Perester- und Galvinoxyl-Lösung getrennt entgast und thermostatisiert. Durch rasches Mischen in der Küvette wurde die Messung durch Verfolgen der Extinktion bei 770 bzw. 857 nm eingeleitet. Die Versuche bei $50-70^\circ$

³³⁾ C. Rüchardt und R. Hecht, Chem. Ber. **98**, 2460 (1965).

³⁴⁾ W. J. Youden, Statistical Methods for Chemists, John Wiley, New York 1951.

Tab. 8. Kinetik der Thermolyse subst. *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate
 (R = 4-X-C₆H₄CH₂) in verschiedenen Lösungsmitteln (IR-spektroskopisch verfolgt)

Lösungsmittel	Konz. (Mol/l)	T	10 ⁴ k ₁ (sec ⁻¹)
<i>X = H</i>			
Äthylbenzol	0.127	60.43°	0.632
Äthylbenzol	0.126	75.64°	3.49
Äthylbenzol	0.142	83.38°	9.30
Äthylbenzol ^{a)}	0.129	75.62°	3.73
Äthylbenzol	0.026	75.52°	3.71
Acetonitril	0.136	50.58°	0.68
Acetonitril	0.131	60.55°	2.27
Acetonitril	0.135	70.61°	6.82
Chlorbenzol	0.146	60.41°	0.91
Chlorbenzol ^{b)}	0.130	60.42°	0.92
Benzonitril	0.145	60.51°	1.51
Benzonitril ^{c)}	0.138	60.43°	1.46
Isopropylalkohol	0.163	60.40°	3.84
n-Butanol	0.150	60.42°	5.45
<i>X = CH₃O</i>			
Äthylbenzol	0.130	60.42°	6.25
Acetonitril	0.152	50.58°	3.22
Acetonitril	0.114	50.58°	3.12
<i>X = CH₃</i>			
Acetonitril	0.124	50.61°	1.09
Acetonitril	0.127	50.71°	1.09
<i>X = Cl</i>			
Acetonitril	0.118	50.63°	1.04
	0.123	50.59°	1.04
<i>X = NO₂</i>			
Acetonitril	0.114	50.59°	2.68
	0.140	50.75°	2.86

a) Zusatz von 10 Mol Styrol/Mol Perester.

b) Zusatz von 8 Mol Styrol/Mol Perester.

c) Zusatz von 5 Mol Styrol/Mol Perester.

gelingen nur mit extrem gereinigten Reagenzien und Lösungsmitteln, da andernfalls der Eigenzerfall des Galvinoxyls stört. Sämtliche Werte wurden daher mit frisch bereiteten Peroxidproben dupliziert. In der Reaktionslösung wurde ein Molverhältnis Peroxid:Galvinoxyl = 12–30 gewählt, so daß die Galvinoxyl-Konzentration nach der nullten Ordnung abnimmt. Abbild. 5 zeigt die graphische Wiedergabe verschiedener kinetischer Versuche, Tab. 9 enthält die Ergebnisse. Die Auswertung erfolgte durch die Gleichung^{8, 24)}

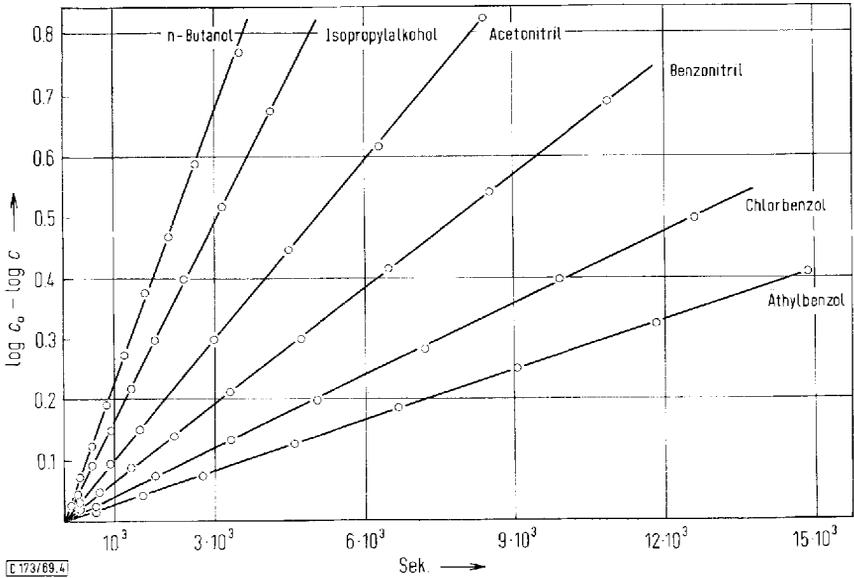
$$k_{\text{rad}} = \frac{-\lg \alpha}{2 P_0 \cdot \varepsilon \cdot d}$$

P_0 = Peresterkonzentration

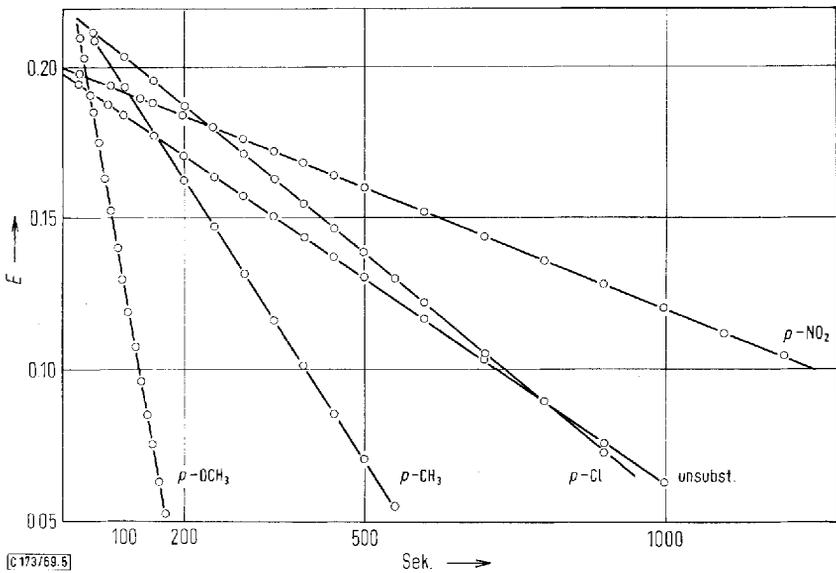
d = Lichtweg in Min.

α = Neigungswinkel der Geraden

ε = molarer Extinktionskoeffizient von Galvinoxyl



Abbild. 4. Thermolyse von *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetat in verschiedenen Lösungsmitteln bei 60.4° (IR-spektroskopisch gemessen)



Abbild. 5. Radikalbildungsgeschwindigkeit aus den Perestern **1** ($R = X-C_6H_4CH_2$) bei 50.6° in Acetonitril (Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl)

Tab. 9. Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der Thermolyse subst. *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetate **1** ($R = 4-X-C_6H_4CH_2$) (Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl)

X	Lösungsmittel	<i>T</i>	Konz. Peroxid 10 ² Mol/l	Mol Peroxid/ Mol Galvinoxyl	10 ⁵ <i>k</i> _{rad} sec ⁻¹
H	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	60.5°	2.83	14.4	6.65
			6.04	16.5	6.75
	C ₆ H ₅ Cl	60.5°	2.15	14.5	6.00
			3.10	14.5	6.00
	C ₆ H ₅ CN	60.5°	4.05	18.3	5.43
			2.55	11.5	5.76
	CH ₃ CN	60.5°	1.02	14.9	5.32
			1.02	16.9	5.32
	(CH ₃) ₂ CHOH	60.5°	0.50	17.8	2.65
			0.50	17.8	2.66
CH ₃ CN	50.6°	1.47	15.5	1.65	
		1.47	15.5	1.69	
CH ₃ O	CH ₃ CN	50.6°	1.22	12.3	16.3
CH ₃	CH ₃ CN	50.6°	1.29	13.1	4.34
Cl	CH ₃ CN	50.6°	1.93	20.4	1.51
NO ₂	CH ₃ CN	50.6°	2.51	26.5	0.575

Die kinetische Verfolgung der Methanolyse des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats **1** ($R = C_6H_5CH_2$) wurde durch Umesterung des Peroxids mit Natriummethylat und jodometrische Titration des Hydroperoxids³²⁾ durchgeführt. Für **1** ($R = C_6H_5CH_2$) erfaßt man zwar nur 38% des Peroxids, dies aber reproduzierbar, so daß das Verfahren zur kinetischen Auswertung verwendbar ist.

Wir nehmen an, daß Methylat bevorzugt den acidifizierten α -Wasserstoff des Persäureesters abzieht³⁵⁾ und die Oxydation des entstehenden Carbanions Peroxid verbraucht. Der erfaßbare Peroxidgehalt subst. tert.-Butyl-phenylperacetate sank in folgender Reihe: *p*-CH₃O (73%); unsubst. (45%); *p*-Cl (20%); *m*-Cl (16%); *p*-NO₂ (2.2%)²⁾ parallel mit der Acidität der α -Wasserstoffe. Die präparative Isolierung der Oxydationsprodukte gelang nicht²⁾.

Die Zerfallskonstanten des Peresters **1** ($R = C_6H_5CH_2$) in Methanol finden sich in Tab. 10.

Tab. 10. Solvolyse des *trans*-Decalyl-(4a)-phenylperacetats in Methanol (jodometrisch bestimmt)³²⁾

(Konz. Mol/l)	<i>T</i>	10 ⁴ <i>k</i> ₁
0.136	24.95°	0.350
0.154	40.00°	2.40
0.164	60.42°	19.6

Hieraus errechnet sich $\Delta H^\ddagger = 21.9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -5.3$ cal/Grad · Mol.

³⁵⁾ Siehe z. B. T. C. Bruice und B. Holmquist, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7138 (1968).