

Christoph Rüchardt<sup>1)</sup> und Harald Böck

Organische Peroxide, IX<sup>2)</sup>

## Darstellung und Thermolyse von $\alpha$ -Aryloxy- und $\alpha$ -Arylmercapto-peressigsäure-tert.-butylestern<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Oktober 1970)

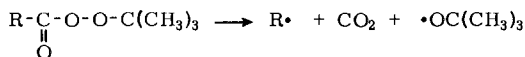
11  $\alpha$ -Aryloxy-peressigsäure-tert.-butylester und 4  $\alpha$ -Arylmercapto-peressigsäure-tert.-butylester wurden synthetisiert und durch Spektren und Elementaranalysen charakterisiert. Die Thermolyse dieser Peroxide erfolgt durch homolytische Fragmentierung. Ihre Geschwindigkeit gehorcht in beiden Reihen der *Hammett*-Beziehung mit  $\rho = -1.1$  bzw.  $-1.3$  und unterliegt somit einem polaren Effekt.

### Organic Peroxides, IX<sup>2)</sup>

#### Preparation and Thermolysis of *tert*-Butyl $\alpha$ -Aryloxy- and $\alpha$ -Arylthioacetates

Eleven *tert*-butyl  $\alpha$ -aryloxyperacetates and four *tert*-butyl  $\alpha$ -arylthioacetates were prepared and characterized by spectra and analyses. The products and rates of their thermolyses are explained by a homolytic fragmentation mechanism. The rates are predominantly influenced by a polar effect. This is supported by the observation of *Hammett* relations in both series ( $\rho = -1.1$  and  $-1.3$ ).

Die Thermolyse der meisten organischen Peroxide beginnt durch Homolyse der Peroxidbindung, da diese nur 30–40 kcal/Mol Bindungsenergie besitzt<sup>4)</sup>. *Bartlett* und *Hiatt* fanden, daß manche organische Percarbonsäureester **1** wesentlich rascher als erwartet homolytisch fragmentieren<sup>5,6)</sup>; und zwar dann, wenn R in **1** eine tert.-Alkyl-, Benzyl-, Benzhydryl- oder Allylgruppe ist. Es wurde daher vorgeschlagen, daß die Stabilität der entstehenden Radikale R• für die hohe Thermolysegeschwindigkeit der Perester **1** verantwortlich ist<sup>5,6)</sup>. Die Unab-



**1**

<sup>1)</sup> Neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, 44 Münster, Orleans-Ring 23.

<sup>2)</sup> VIII. Mitteil.: C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. 102, 3525 (1969).

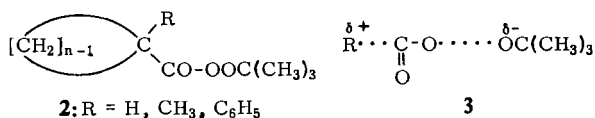
<sup>3)</sup> Aus der Dissertation H. Böck, Univ. München 1968; Auszugsweise veröffentlicht: C. Rüchardt, H. Böck und I. Ruthardt, Angew. Chem. 78, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966).

<sup>4)</sup> A. G. Davies, Organic Peroxides, S. 165, Butterworths, London 1961.

<sup>5a)</sup> P. D. Bartlett, Experientia [Basel] Suppl. VII, 275 (1957); <sup>5b)</sup> P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 (1958).

<sup>6)</sup> Übersicht bei C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. 6, 251 (1966); Russ. Übersetzung: Uspekhi. Chim. 37, 1402 (1968).

hängigkeit der Thermolysegeschwindigkeit cyclischer Percarbonsäureester **2**<sup>7-9</sup>) von der Ringgröße weist allerdings darauf hin, daß im Übergangszustand dieser Perester-Fragmentierungen die C<sub>α</sub>-CO-Bindungen erst wenig gedehnt sind und somit die Radikale R• erst wenig vorgebildet sind.



Bartlett und Rüchardt stellten eine lineare Abhängigkeit der logarithmierten Zerfallskonstanten substituierter Perphenyllessigsäure-tert.-butylester **1** (R = ArCH<sub>2</sub>) von den σ<sup>+</sup>-Konstanten fest<sup>10,11</sup>). Der sich hierin ausdrückende „polare Effekt“<sup>12</sup>) wurde bei weiteren Peresterthermolysen bestätigt<sup>2,6,13</sup>). Demnach fragmentieren Perester **1** dann besonders rasch, wenn im Übergangszustand **3** auftretende Partialladungen von R gut delokalisiert werden können.

Nicht geklärt war die Frage, ob die Stabilität der Radikale R• oder der erwähnte „polare Effekt“<sup>12</sup>) den dominierenden Einfluß auf die Fragmentierungsgeschwindigkeit der Perester **1** ausübt. Wir untersuchten α-Aryloxy-percarbonsäureester **1** (z. B. R = Ar-O-CH<sub>2</sub>), bei denen man einen starken „polaren“, aber keinen erheblichen radikalstabilisierenden Effekt erwarten durfte. Der Vergleich ihrer Zerfallsgeschwindigkeit mit der entsprechenden α-Arylmercapto-percarbonsäureester **1** (R = Ar-S-CH<sub>2</sub>) sollte eine verfeinerte Analyse gestatten.

Ätherfunktionen sind bekanntlich durch Carbonium-Oxonium-Mesomerie weit besser zur Stabilisierung einer positiven Ladung am α-C-Atom geeignet als Thioäthergruppen<sup>14</sup>). Dies zeigt sich z. B. in den Solvolysekonstanten von 1-Chlor-alkanen, Chlormethylthioäthern und Chlormethyläthern, die in der angegebenen Reihe im Verhältnis 1 : 10<sup>6</sup> : 10<sup>9</sup> ansteigen<sup>15</sup>).

Radikalzentren werden andererseits durch α-ständige Thioätherfunktionen besser stabilisiert als durch α-Äthergruppen. In α-alkoxy-substituierten Radikalen befindet sich das Einzelelektron in einem antibindenden Orbital<sup>16</sup>), während α-alkylmercapto-substituierte Radikale

<sup>7</sup>) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2787.

<sup>8</sup>) J. Bonnekessel, Diplomarbeit Univ. Münster 1970.

<sup>9</sup>) Ausführliche Diskussion bei C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 830 (1970).

<sup>10</sup>) P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

<sup>11</sup>) C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **100**, 654 (1967); s. a. C. Rüchardt und G. Hamprecht, Chem. Ber. **101**, 3957 (1968), Fußnote<sup>19</sup>).

<sup>12</sup>) Siehe z. B. W. A. Pryor, Free Radicals, S. 157, McGraw Hill Book Co., New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sidney 1966; R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms, S. 220, W. A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam 1965.

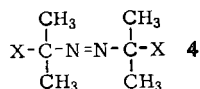
<sup>13</sup>) C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1861, 1871 (1966).

<sup>14</sup>) B. G. Ramson und R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3058 (1966); R. W. Taft, R. H. Martin und F. W. Lampe, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2490 (1965); s. a. S. Clementi und P. Linda, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2869.

<sup>15</sup>) H. Böhme und K. Skell, Chem. Ber. **81**, 123 (1948); H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 (1941); P. Ballinger, P. D. B. de la Mare, G. Kohnstamm und B. M. Prest, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3641; F. G. Bordwell, G. D. Cooper und H. Morita, J. Amer. chem. Soc. **79**, 376 (1957).

<sup>16</sup>) J. A. Berson und E. J. Walsh, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4730 (1968).

durch Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels erhöhte Stabilität erlangen<sup>17-19)</sup>. Dies äußert sich in der relativen Reaktivität der Methylgruppen in Anisol, Toluol und Thioanisol mit Phenylradikalen (2.7: 7.7: 11.0)<sup>18)</sup> ebenso wie in den Aktivierungsenergien der Thermolyse der Azoalkane **4** (X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>: 35.6; X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 32.3; X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S: 24.9 kcal/Mol)<sup>19)</sup>.



Andererseits ist bekannt, daß die C—H-Bindungen in  $\alpha$ -Stellung zum Äthersauerstoff bei vielen radikalischen Substitutionen<sup>20)</sup> wie z. B. der Autoxydation besonders reaktiv sind. Dies wird jedoch nur dann beobachtet, wenn das Einzelelektron des angreifenden Radikals auf einem elektronegativen Element untergebracht ist. Man bevorzugt daher als Erklärung hierfür einen „polaren Effekt“<sup>12)</sup>.

Ein, zwar geringer, radikalstabilisierender Effekt von  $\alpha$ -Äthergruppen drückt sich in den Bindungsdissoziationsenergien<sup>16, 21)</sup> und ESR-Kopplungskonstanten<sup>22)</sup> aus.

Die in dieser Arbeit untersuchten  $\alpha$ -Aryloxy- und  $\alpha$ -Arylmercapto-percarbonsäure-tert.-butylester **1** (R = ArOCH<sub>2</sub> bzw. ArSCH<sub>2</sub>) wurden, wie üblich, aus den Säurechloriden und tert.-Butylhydroperoxid mit Pyridin in Äther oder Petroläther gewonnen. Die schwefelhaltigen Perester erwiesen sich als extrem basenempfindlich. Stark elektronegativ substituierte Vertreter konnten daher nicht bereitet werden<sup>23)</sup>.

Sämtliche Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und Spektren charakterisiert. Die chemische Verschiebung der NMR-Methylensignale der  $\alpha$ -Aryloxy-peressigsäureester standen in linearer Beziehung zu den *Hammettschen*  $\sigma$ -Konstanten mit der Steigung  $b = -0.23$  bei Verwendung von  $\tau$ -Werten für die chemische Verschiebung. Eine ähnliche Beziehung wurde für substituierte Anisole beschrieben<sup>24)</sup>, ist aber für Protonen selten zu beobachten<sup>25)</sup>. Die Carbonylbanden dieser neuen Perester liegen zwischen 1770 und 1798/cm. Die  $\alpha$ -Aryloxy-peressigsäureester zeigen in CCl<sub>4</sub> als Besonderheit eine Aufspaltung in zwei gut getrennte Banden, deren Abstand (rund 20/cm) von der Substitution im Arylkern abhängig ist. Im festen Zustand (KBr) tritt dagegen nur eine Bande bei 1775/cm auf. Über die Lösungsmittelabhängigkeit und die quantitative Analyse der IR-Spektren der  $\alpha$ -Aryloxyperacetate und entsprechender einfacher Ester wird gesondert berichtet<sup>3, 26)</sup>.

<sup>17)</sup> J. A. Kampmeier und T. R. Evans, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4096 (1966).

<sup>18)</sup> R. F. Bridger und G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3754 (1963).

<sup>19)</sup> A. Ohno und Y. Ohnishi, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4405; J. W. Timberlake und M. L. Hodges, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4147.

<sup>20)</sup> Siehe z. B. <sup>20a)</sup> E. S. Huyser und K. L. Johnson, J. org. Chemistry **33**, 3972 (1968); <sup>20b)</sup> I. Horman, S. S. Friedrich, R. M. Kiefer und L. J. Andrews, J. org. Chemistry **34**, 905 (1969); <sup>20c)</sup> H. Sakurai, A. Hosomi und M. Kumada, J. org. Chemistry **35**, 993 (1970).

<sup>21)</sup> F. R. Cruickshank und S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1289 (1969); International J. chem. Kinetics **1**, 381 (1969).

<sup>22)</sup> R. O. C. Norman und B. C. Gilbert in V. Gold, Advances in Physical Organic Chemistry, Bd. **5**, S. 53, Academic Press, London-New York 1967; R. Livingston und H. Zeldis, J. chem. Physics **44**, 1245 (1966).

<sup>23)</sup> Siehe z. B. D. Borrmann und R. Wegler, Chem. Ber. **99**, 1245 (1966).

<sup>24)</sup> C. Heathcock, Canad. J. Chem. **40**, 1865 (1962).

<sup>25)</sup> H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 362, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

<sup>26)</sup> H. Böck, Publikation in Vorbereitung.

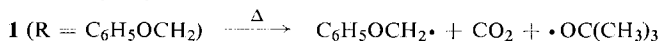
### Die Thermolyse des Phenoxy- und Phenylmercapto-peressigsäure-tert.-butylesters **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>)

Die Thermolyse des Peresters **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>) wurde präparativ in Äthylbenzol und Benzol untersucht. Tab. 1 enthält die Ausbeuten der isolierbaren Zerfallsprodukte.

Tabelle 1. Zerfallsprodukte der Thermolyse von 0.16 Mol/l **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>) bei 70.5° in Mol/Mol Perester

Produkt	in Äthylbenzol	in Benzol
CO <sub>2</sub>	0.73	0.83
Aceton	0.01	0.12—0.20
tert.-Butylalkohol	0.5—0.6	0.52—0.54
Phenol	0.53	0.14
Anisol	0.31	0.12
Formaldehyd-phenyl-tert.-butyl-acetal	0.27	
2.3-Diphenyl-butan	0.11	

Die Bildung von CO<sub>2</sub>, Aceton, tert.-Butylalkohol und Anisol ist durch homolytische Fragmentierung und anschließende H-Übertragung bzw. durch Radikalzerfall der tert.-Butyloxyradikale zu deuten.



Hiermit in Einklang steht die höhere Aceton-Ausbeute in Benzol als in Äthylbenzol. Die nicht quantitative CO<sub>2</sub>-Bildung scheint einem Fragmentierungsmechanismus zu widersprechen<sup>5)</sup>. Da Phenoxyessigsäure jedoch unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden wurde, weist sie eher auf einen begleitenden induzierten Zerfall über ein  $\alpha$ -Lacton<sup>27)</sup> hin. Dies wird auch durch die Zunahme der tert.-Butylalkohol-Ausbeute mit steigender Perester-Konzentration nahegelegt (s. Versuchsteil). 2.3-Diphenyl-butan ist das typische Folgeprodukt der aus dem Solvens entstehenden  $\alpha$ -Phenyläthylradikale. Meso- und DL-Isomeres wurden im Verhältnis 1:1 festgestellt<sup>28)</sup>. Der Nachweis von 27% Formaldehyd-phenyl-tert.-butyl-acetal spricht für 27% Primärrekombination im Solvenskäfig. Dieser Anteil ist wesentlich höher als in den anderen bekannten Beispielen<sup>10)</sup> und deutet auf einen polaren Effekt bei der Radikaldimerisation hin<sup>29)</sup>. Die Bildung von Phenol in hohen Ausbeuten ist nicht einfach zu erklären; sie wurde sogar bei der Thermolyse von Di-tert.-butylperoxid in Anisol in allerdings kleinerer Ausbeute beobachtet<sup>30,31)</sup>. Sämtliche Perester eignen sich bereits bei 50° als Initiatoren der Styrolpolymerisation. Das Molekulargewicht der Polymeren war abhängig vom Substituenten im Initiator (s. Versuchsteil).

<sup>27)</sup> Siehe l. c.<sup>6)</sup>, S. 280.

<sup>28)</sup> W. G. Brown und D. E. McClure, J. org. Chemistry **35**, 2036 (1970).

<sup>29)</sup> S. hierzu Diplomarbeit M. Grundmeier, Univ. Münster 1970.

<sup>30)</sup> R. B. Cowley, R. O. C. Norman und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1799.

<sup>31)</sup> H. B. Henbest, J. A. W. Ried und C. J. M. Sterling, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5239.

Die Kinetik der Thermolyse wurde in Äthylbenzol IR-spektroskopisch anhand der abnehmenden Carbonylabsorption bei 70.5° sowie durch Radikalabfangversuche bei 40° mit Galvinoxyl als Abfänger verfolgt. Tab. 2 enthält die *RG*-Konstanten und Aktivierungsparameter<sup>32)</sup> zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur.

Tabelle 2. Kinetik der Thermolyse der Perester R—CO—OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **1** in Äthylbenzol

R	T	Meß- methode <sup>a)</sup>	Konz. (Mol/l)	10 <sup>4</sup> k <sub>1</sub> (sec <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/Mol)	ΔS <sup>‡</sup> (Clausius)
CH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	70.5°	1	0.1	0.001 <sup>c)</sup>	36.9	17.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	70.5°	1	0.06	0.363 <sup>e)</sup>	27.9 <sup>10)</sup>	2.0 <sup>10)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	70.5°	1	0.17	4.51	27.1	4.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	70.5°	1	0.17	4.52		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	70.5°	1	0.17	4.95		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	70.5°	1	0.034	4.61		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	70.7°	1	1.50	5.96		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	40°	1	~0.16	0.085		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	40°	2	0.09	0.063		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub>	70.5°	1	0.15	4.14	25.0	-1.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub>	70.7°	1	0.034	4.27		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub>	40°	1	~0.15	0.12 <sup>c)</sup>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub>	40°	2	0.08	0.05		

a) 1 = IR-spektroskopisch verfolgt; 2 = Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl; s. Versuchsteil.

b) Unveröffentlichte Ergebnisse von I. Mayer-Ruthardt.

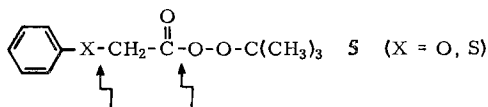
c) Extrapolierter Wert.

d) In Chlorbenzol<sup>10)</sup>.

e) Zusatz von 1.17 Mol/l Styrol.

f) Zusatz von 1.70 Mol/l Acrylnitril.

Da die beiden  $\alpha$ -heterosubstituierten Perester **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>) weniger stabil sind als der Perphenylelessigsäure-tert.-butylester **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), sind sie in die Klasse der homolytisch fragmentierenden Perester einzuordnen<sup>5,32)</sup>. Die Aktivierungsparameter weisen nach der Beziehung von Bartlett<sup>5)</sup> darauf hin, daß im Übergangszustand der Fragmentierung zwei Bindungen in ihrer Rotation eingeschränkt werden<sup>5)</sup>. Dies sollten die in **5** gekennzeichneten sein.



Manche Radikale mit Äthergruppen in  $\alpha$ -Stellung besitzen zwar eine nicht-ebene Geometrie<sup>33,34)</sup>; dies widerspricht aber einer Behinderung der Rotation um die C <sub>$\alpha$</sub> —CO-Bindung im Übergangszustand der Fragmentierung nicht.

<sup>32)</sup> Vgl. auch die nach unserer Veröffentlichung<sup>3)</sup> publizierten Daten von D. R. Dixon und A. Pajackowski, Chem. Commun. **1966**, 337, für **1** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>): ΔH<sup>‡</sup> = 26 kcal/Mol; ΔS<sup>‡</sup> = 3 Clausius.

<sup>33)</sup> A. J. Dobbs, B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, Chem. Commun. **1969**, 1353.

<sup>34)</sup> R. W. Fessenden, J. physic. Chem. **71**, 74 (1967).

Der geringe Einfluß der Perester-Konzentration und zugesetzter Vinylmonomere auf die Thermolysegeschwindigkeit zeigt, daß induzierter Zerfall nur bei höheren Perester-Konzentrationen ernsthaft stört. Die durch Abfangversuche mit Galvinoxyl ermittelte Zerfallskonstante von **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$ ) bei  $40^\circ$  ist nur 77% der IR-spektroskopisch bestimmten Geschwindigkeit des Peresterzerfalls. Dies spricht für 23% Primärrekombination im Solvenskäfig, da dieser Anteil durch Galvinoxyl nicht erfaßt wird. Dieses Ausmaß der Käfigrekombination ist in guter Übereinstimmung mit den aus der Produktanalyse festgestellten 27%.

Die Stabilitätsreihenfolge der Perester **1**:  $R = C_6H_5CH_2 > C_6H_5OCH_2 \simeq C_6H_5SCH_2$  läßt sich nach der eingangs geführten Diskussion nicht durch die Stabilität der entstehenden Radikale deuten. Sie wird nur durch den dominierenden Einfluß des „polaren Effektes“<sup>12)</sup> **3** verständlich. Die Identität der Zerfallskonstanten der Perester **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$  bzw.  $C_6H_5SCH_2$ ) legt jedoch nahe, daß die Stabilisierung der entstehenden Radikale  $C_6H_5SCH_2\cdot$  durch Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels auch zerfallsfördernd wirkt.

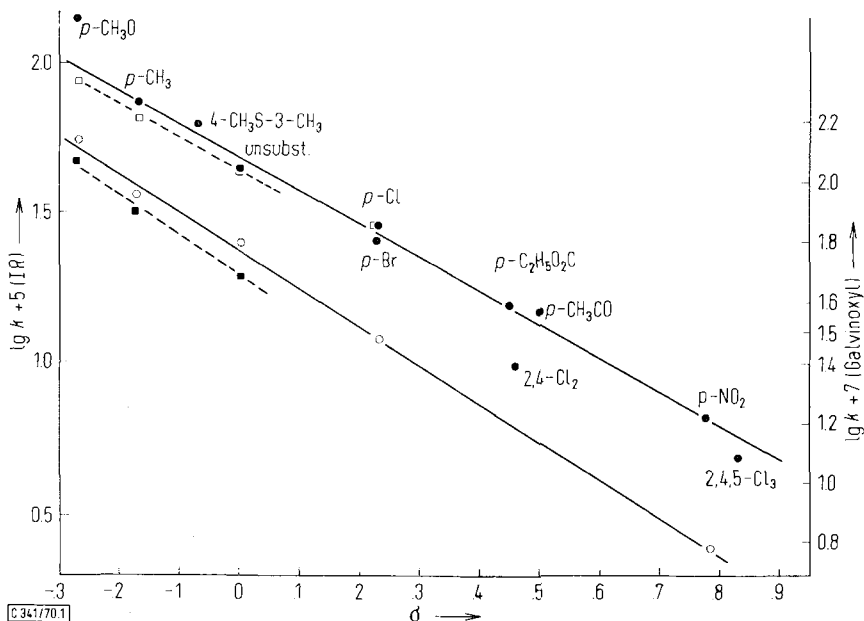
### Solvens- und Substituenteneinfluß auf die Thermolyse des Phenoxy- und Phenylmercapto-peressigsäure-tert.-butylesters **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$ bzw. $C_6H_5SCH_2$ )

Die Deutung der hohen Zerfallsgeschwindigkeit der Perester **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$  bzw.  $C_6H_5SCH_2$ ) durch einen polaren Effekt entsprechend **3** läßt auch einen charakteristischen Einfluß der Solvenspolarität und der Substitution erwarten. Beide Einflüsse sollten jedoch wesentlich kleiner sein als bei Ionisationsreaktionen, da im Übergangszustand **3** nur kleine Partialladungen auftreten.

Bei der Thermolyse des Dipropyl-cyclopropenyl-percarbonsäure-tert.-butylesters wurde erstmals ein durch den *Dimroth-Reichardt*-schen Parameter der Solvenspolarität  $E_T$  korrelierbarer Solvenseinfluß<sup>35)</sup> auf eine Peresterthermolyse festgestellt<sup>13)</sup>. In Acetonitril lag die Zerfallskonstante um den Faktor 5.7 höher als in Äthylbenzol. Die Thermolysegeschwindigkeit des Phenoxy-peressigsäure-tert.-butylesters **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$ ) ist fast unabhängig von der Solvenspolarität ( $k_{\text{Acetonitril}}/k_{\text{Äthylbenzol}} = 1.55$ ), s. Tab. 7. In 1.5 Mol/l wasserhaltigem, NaCl-gesättigtem Acetonitril erhöhte sich der in reinem Acetonitril gemessene Wert um nur 20%.

Substituenten im Benzolkern der Perester **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$  bzw.  $C_6H_5SCH_2$ ) beeinflussen die Stabilität stärker als das Solvens. In der Abbild. wurden die IR-spektroskopisch in Äthylbenzol bei  $70^\circ$  bestimmten Zerfallskonstanten beider Reihen logarithmisch gegen die *Hammettschen*  $\sigma$ -Konstanten aufgetragen. Für **1** ( $R = C_6H_5OCH_2$ ) ergibt sich eine lineare Beziehung mit  $\rho = -1.1$ , der sogar *o*-substituierte Vertreter unter Verwendung der  $\sigma_p$ -Konstanten einigermaßen entsprechen. Der allerdings nur durch 4 Punkte erfaßbare Substituenteneffekt auf die Thermolyse des Peresters **1** ( $R = C_6H_5SCH_2$ ) ist ebenso groß. Um zu entscheiden, ob die *Hammett*-Beziehung durch einen unterschiedlichen Anteil an induziertem Zerfall<sup>27)</sup> vorgetäuscht oder beeinflußt wird, verfolgten wir die Kinetik auch durch Radikalabfang-

<sup>35)</sup> C. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.



Hammett-Beziehung der Thermolysekonstanten der Perester **1** ( $R = \text{ArOCH}_2$ ) (runde Punkte) und **1** ( $R = \text{ArSCH}_2$ ) (eckige Punkte) in Äthylbenzol.

Linke Ordinate: IR-Spektroskopisch ermittelte Werte bei  $70.5^\circ$  ● bzw. □.

Rechte Ordinate: Durch Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl bei  $40^\circ$  bestimmte Werte: ○ bzw. ■;  $\sigma$ -Konstanten nach l. c.<sup>36)</sup>

versuche mit Galvinoxyl. Bei  $40^\circ$  in Äthylbenzol ist die Substituentenabhängigkeit mit  $\rho = -1.27$  fast die gleiche.

Die Gültigkeit der Hammett-Beziehung und die Größenordnung von  $\rho$ , die der bei der Thermolyse substit. Phenyl-peressigsäureester ( $\rho = -1.20$  bei  $56^\circ$ )<sup>11)</sup> entspricht, obwohl der Substituent weiter vom Reaktionszentrum entfernt ist<sup>20c)</sup>, sind eine gute Bestätigung für den dominierenden Einfluß des polaren Effektes<sup>12)</sup> auf die Thermolysegeschwindigkeit dieser Perester<sup>37)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel, Herrn Dr. W. Benz, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, für die Aufnahme von Massenspektren.

<sup>36)</sup> C. D. Ritchie und W. F. Sanger, Progr. Phys. Org. Chem., Bd. 2, S. 323, Interscience Publ., New York, London, Sidney 1964.

<sup>37)</sup> Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion von Sakurai et al.<sup>20c)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Carbonsäuren

Die Darstellung der meisten verwendeten Carbonsäuren ist in der Literatur beschrieben; die physikalischen Eigenschaften entsprachen den Angaben.

*4-Äthoxycarbonyl-phenoxyessigsäure*: 18.8 g (100 mMol) *4-Hydroxy-benzoesäure-äthylester* wurden mit 35.0 g (302 mMol) *Natrium-chloracetat* und 1 g KJ in 350 ccm absol. Äthanol 24 Stdn. gekocht. Nach Zufügen von 100 ccm Wasser wurde angesäuert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und nach Verdampfen des Solvens in Benzol umgelöst. Ausb. 11.4 g (46%) mit Schmp. 129–131°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (224.1) Ber. C 58.93 H 5.40 Gef. C 58.43 H 5.28

*4-Methylmercapto-3-methyl-phenoxyessigsäure*: 30.8 g (200 mMol) *4-Methylmercapto-3-methyl-phenol*, 8.00 g (200 mMol) *NaOH* und 18.9 g (200 mMol) *Natrium-chloracetat* wurden 14 Stdn. in 200 ccm Wasser gekocht. Die mit verd. Salzsäure angesäuerte Reaktionslösung wurde mit Essigester extrahiert. Aus dem Auszug isolierte man die Säure durch Hydrogencarbonat (Emulsionen!), erneutes Fällen mit verd. Salzsäure und Umlösen aus Wasser. 10.7 g (25%) farblose Nadeln mit Schmp. 131–132°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$  (212.3) Ber. C 56.71 H 5.70 Gef. C 56.94 H 5.83

### Darstellung der Säurechloride

Die Darstellung der Säurechloride geschah in der Regel nach *Zollinger*<sup>38)</sup> aus der Säure, Thionylchlorid und Dimethylformamid (Molverhältnis 1 : 1.1 : 0.1) ohne Solvens bei 20–60°. Gereinigt wurden die zu Zersetzung neigenden Produkte<sup>23,32,39)</sup> durch Hochvakuum-Destillation. Die flüssigen Säurechloride der Schwefelreihe verfärbten sich rasch rot bis braun, ohne daß sich dabei der Brechungsindex veränderte. Es werden nur die in der Literatur noch nicht erwähnten Verbindungen beschrieben.

#### *4-Acetyl-phenoxyacetylchlorid*

Die Arbeitsweise nach *Zollinger*<sup>38)</sup> eignete sich nicht. 3.38 g (17.5 mMol) *4-Acetyl-phenoxy-essigsäure* wurden in 50 ccm dest.  $\text{CCl}_4$  und 150 mg Dimethylformamid suspendiert und langsam unter Rühren mit 2.5 g (25 mMol) *Thionylchlorid* in 40 ccm  $\text{CCl}_4$  bei 80° versetzt. Nach 5 Stdn. hatte sich die Säure gelöst. Nach Einengen i. Vak. bei 60° destillierten 1.14 g (48%) hellgelbes *Säurechlorid* bei 160°/0.01 Torr.  $n_D^{20}$  1.5594; *Säureamid*<sup>40)</sup>: Schmp. 148.5 bis 149.5° (aus Toluol).

*4-Äthoxycarbonyl-phenoxyacetylchlorid* wurde nach *Zollinger*<sup>38)</sup> in 74proz. Ausb. mit Schmp. 80–82° erhalten. Chlortitration nach *Volhard*: 105%.

*4-Methylmercapto-3-methyl-phenoxyacetylchlorid*: Nach *Zollinger*<sup>38)</sup> erhielt man das *Säurechlorid* mit Sdp.<sub>0.01</sub> 130° und  $n_D^{20}$  1.5799 in 89proz. Ausb. als ockergelbes Öl; *Amid*<sup>40)</sup>: Schmp. 139–140° (aus Propanol-(1)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NOS}$  (195.3) Ber. C 56.85 H 6.20 Gef. C 56.69 H 5.95

<sup>38)</sup> H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **42**, 1653 (1959).

<sup>39)</sup> M. S. Simon, J. B. Rogers, W. Saenger und J. Z. Gongontas, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5838 (1968).

<sup>40)</sup> R. L. Shriner und R. Fuson, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, S. 236, John Wiley Inc., New York, London, Sidney 1967.



*4-Methoxy-phenylmercaptoacetylchlorid* erhielt man nach Zollinger<sup>38)</sup> bei 30° in schlechter Ausb. als braunes Öl mit Sdp.<sub>0.01</sub> 120° und  $n_D^{20}$  0.5812; *Amid*<sup>40)</sup>: Schmp. 109–110° (aus Benzol).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (197.3) Ber. C 54.80 H 5.62 Gef. C 55.24 H 5.82

*4-Methyl-phenylmercaptoacetylchlorid* entstand nach Zollinger<sup>38)</sup> in 91proz. Ausb. mit Sdp.<sub>0.01</sub> 100–102° und  $n_D^{20}$  1.5719 als orangefarbene Flüssigkeit.

Folgende in der Literatur noch nicht beschriebenen Säureamide wurden als Derivate noch hergestellt<sup>40)</sup>:

*4-Methoxy-phenoxyacetamid*: Schmp. 113.5–114° (Nadeln aus Wasser).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 Gef. C 59.20 H 6.26

*4-Chlor-phenylmercaptoacetamid*: Schmp. 124–125° (aus Äthanol/Wasser).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ClNOS (201.7) Ber. C 47.64 H 4.00 Gef. C 48.02 H 4.16

### Darstellung der Perester

a) *Aryloxy-peressigsäure-tert.-butylester 1* ( $R = ArOCH_2$ )

Die Verbindungen wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift bereitet: 20 mMol *Pyridin* und 30 mMol wasserfreies *tert.-Butylhydroperoxid* wurden in Äther bzw. Petroläther bei –5° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Rühren mit 20 mMol *Säurechlorid* in 50 ccm desselben Lösungsmittels in 1 Stde. versetzt. Nach weiteren 30 Min. wurde filtriert, bei 0° mit 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. I, Woelm) in einer 1.5 × 10 cm-Säule mit leichtem Überdruck chromatographiert, wobei mit weiteren 50 ccm Äther eluiert wurde. Nach Abziehen des Solvens (Rotationsverdampfer) und Entfernen letzter Solvensreste i. Hochvak. waren die *Perester* meist analysenrein. Ausb., physikalische Konstanten und Analysenwerte finden sich in Tab. 3.

b) *Arylmercapto-peressigsäure-tert.-butylester 1* ( $R = ArSCH_2$ )

Bei der Darstellung ist ein Überschuß an Hydroperoxid und Base streng zu vermeiden. Alle Gefäße müssen vorher mit verd. Salzsäure ausgekocht werden.

In 40 ccm absol. Äther wurden zu 20.0 mMol *Säurechlorid* bei –5° innerhalb 1 Stde. 19.0 mMol *tert.-Butylhydroperoxid* in 40 ccm Äther getropft. 20 Min. nach Beginn der Reaktion tropfte man, ebenfalls im Verlauf einer Stde., 18.0 mMol *Pyridin* in 80 ccm Äther in die kräftig gerührte Lösung ein, ohne daß die Pyridinlösung die Gefäßwand berührte. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben, mit Ausnahme der Sodawäsche. Ausb., physikalische Konstanten und Analysenwerte sind in Tab. 3 aufgeführt.

### Analyse der Zerfallsprodukte

a) *CO<sub>2</sub>-Bestimmung*

Die CO<sub>2</sub>-Bestimmungen wurden ausgeführt, wie früher beschrieben<sup>2)</sup>; die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

b) *Produkte der Thermolyse des Phenoxy-peressigsäure-tert.-butylesters*

Eine 1.5 *m* Lösung des Peresters in Äthylbenzol wurde 12 Stdn. bei 70° thermolysiert. Durch qualitative Gaschromatographie an verschiedenen Kolonnen wurden *Aceton* und *tert.-Butylalkohol* nachgewiesen. Beim Versuch der destillativen und säulenchromatographi-

Tabelle 3. Ausb., physikalische Konstanten und Analysen der Perester **1**  $R-CO-OOC(CH_3)_3$  ( $R = ArOCH_2$  bzw.  $ArSCH_2$ )

Ar	% Ausb.	Schmp. ( $n_D^{20}$ )	$\nu_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ ) ( $CCl_4$ )	$\tau$ ( $CH_2$ ) ( $CCl_4$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H
<i>ArO-CH<sub>2</sub>-CO-OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71	— 1.4953	1770 1795	5.40	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (224.2)	Ber. 64.30 7.19 Gef. 64.00 7.09
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	— 1.4907	1775 1795	5.43	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (254.3)	Ber. 61.40 7.15 Gef. 61.34 7.36
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	— 1.4942	1770 1790	5.43	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (238.3)	Ber. 65.63 7.61 Gef. 65.84 7.98
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	55–57° —	1774 1794	5.38	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub> (258.6)	Ber. 55.73 5.84 Gef. 55.89 5.79
4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	60–62° —	1770 1790	—	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BrO <sub>4</sub> (303.1)	Ber. 47.56 4.99 Gef. 47.78 5.25
4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	16	— —	1770 1795	5.22	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (254.3)	Ber. 63.87 6.81 Gef. 63.15 6.75
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	60–62° —	1770 1790	5.25	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (296.3)	Ber. 60.80 6.80 Gef. 59.80 7.21
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	54	96–98° <sup>c)</sup> —	1778 1798	5.15	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> (269.2)	Ber. 53.53 5.62 Gef. 54.02 5.86
2.4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	76	— 1.5052	1773 1792	5.27	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (293.2)	Ber. 49.18 4.82 Gef. 50.32 5.69
3-CH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	45	— 1.5181	1768 1792	5.38	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S (284.4)	Ber. 59.13 7.09 Gef. 58.14 7.16
2.4.5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	17	— 1.5103	1775 1790	5.28	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (327.6)	Ber. 44.04 4.00 Gef. 46.21 5.74
<i>ArS-CH<sub>2</sub>-CO-OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33	— 1.5202	1770	6.45	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S (240.3)	Ber. 59.98 6.71 Gef. 59.69 6.86
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41	— 1.5192	1770	6.56	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (270.4)	Ber. 57.77 6.71 Gef. 57.08 6.91
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46	— 1.5160	1770	6.52	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S (254.3)	Ber. 61.38 7.13 Gef. 61.23 7.42
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	— —	1772	6.47	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub> S (274.8)	Ber. 52.45 5.50 Gef. 52.80 5.37

<sup>a)</sup> Darstellung nach der Arbeitsweise b).

<sup>b)</sup> Darstellung in CHCl<sub>3</sub>, Chromatographie an Florisil.

<sup>c)</sup> Zers.

schen Trennung des komplexen Produktgemisches wurde lediglich Phenol isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert. Es wurde daher eine Trennung am präparativen Gaschromatographen (Aerograph Autoprep Modell A-700) versucht (Flexol 8N8, 17% auf Kieselgur 0.2; 3 m · 3/8 inch Stahlsäule; 150°; Wasserstoff als Trägergas, 250 ccm/Min.). Die einzelnen Fraktionen erwiesen sich als nicht einheitlich und wurden daher qualitativ gaschromatographisch analysiert (Aerograph, Modell Moduline 200).

*Anisol:* (NMR-Vergleich und Retentionszeitvergleich auf 2 Säulen).

Tabelle 4. CO<sub>2</sub>-Ausb. bei der Thermolyse der Perester **1** Ar-X-CH<sub>2</sub>-CO-OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei 70°

Ar	Soilvens	ccm	Perester mg	Mol/l	CO <sub>2</sub> -Ausb. mg	%
<i>X = O</i>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	20	673.3	0.150	97.3	74.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	20	665.3	0.148	92.6	72.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	25	861.5	0.154	122.9	72.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	106	715.7	0.030	98.5	70.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	131	866.2	0.030	124.8	73.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzol	18	699.4	0.174	110.9	80.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzol	21	777.0	0.164	131.2	85.6
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	15	537.6	0.150	77.2	72.8
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	23	888.1	0.150	118.3	77.1
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	88	703.6	0.030	107.8	93.7
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	21	829.0	0.150	130.4	92.5
4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	18	787.6	0.150	87.8	77.2
4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	22	989.9	0.151	119.6	83.0
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Äthylbenzol	22	951.1	0.151	107.6	75.4
<i>X = S</i>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	24	852.1	0.150	94.4	63.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	21	757.6	0.151	87.8	63.4

*l*-Phenyl-äthanol: (NMR- und IR-Vergleich).

Massenspektrum (Ionenstrom 20 µA, Quelle 200°, 70 eV):

<i>m/e</i>	122,	107,	105,	79,	77,	51,	41,	31;
rel. Intensität:	12,	100,	30,	97,	56,	39,	35,	45.

Acetophenon: (Vergleich von NMR-, IR- und Massenspektrum<sup>41)</sup>).

Phenol: (Vergleich von IR- und Massenspektrum).

Formaldehyd-phenyl-tert.-butyl-acetal: NMR (CCl<sub>4</sub>, innerer Standard):  $\tau$  8.75 (9 H);  $\delta$  4.79 (2 H);  $\delta$  2.9 (5 H).

Massenspektrum (Ionenstrom 20 µA, Quelle 200°, Elektronenenergie 70 eV):

<i>m/e</i>	180	165	150	124	107	94	77	65	57	51	39	29
rel. Intensität:	8	6	21	10	87	400	64	33	100	37	74	58

Für die quantitativen Analysen wurde die Thermolyse 0.16 *m* Peresterlösungen in Äthylbenzol verwendet.

Aceton und tert.-Butylalkohol wurden auf einer 10-Fuß-Säule ( $\varnothing$  1/4 inch) von 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur bei 73° mit 5.3 l/Stde. Wasserstoff als Trägergas quantitativ bestimmt; Standard: Toluol; s. Tab. 5.

<sup>41)</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Interpretations of Mass Spectra of Organic Compounds, S. 192, Holden Day Inc., San Francisco 1964.

Tabelle 5. Ausb. an Aceton und tert.-Butylalkohol bei der Thermolyse des Phenoxy-peressigsäure-tert.-butylesters bei 70°

Solvens	Perester		Aceton		tert.-Butylalkohol	
	mg/ccm	Mol/l	mg/ccm	Mol-%	mg/ccm	Mol-%
Benzol	37.42	0.167	1.123	11.6	5.63	45.5
Benzol	37.42	0.167	—	—	6.55	53.0
Benzol	38.11	0.171	1.87	19.0	6.18	49.1
Benzol	38.11	0.171	1.42	14.4	6.21	49.2
Benzol	—	0.020	—	36.6	—	32.8
Benzol	—	1.11	—	10.8	—	54.2
Äthylbenzol	36.82	0.165	—	1	6.32	51.8
Äthylbenzol	36.82	0.165	—	1	6.66	54.8
Äthylbenzol	36.68	0.164	—	1	6.56	54.1
Äthylbenzol	—	0.020	—	0.2	—	44.5
Äthylbenzol	—	1.11	—	1.2	—	56.6

Anisol, Phenol und Formaldehyd-phenyl-tert.-butyl-acetal wurden auf einer 10-Fuß-Säule ( $\varnothing$  1/4 inch) mit 15% FractonitriI VI auf Kieselgur bei 135° mit 6.5 l/Stde. Wasserstoff als Trägergas quantitativ bestimmt. Als Standard diente *p*-Kresol-methyläther bzw. 2-*p*-Xylylpropen (für das Acetal); s. Tab. 6.

Tabelle 6. Ausb. an Anisol, Phenol und Formaldehyd-phenyl-tert.-butyl-acetal bei der Thermolyse des Phenoxy-peressigsäure-tert.-butylesters in Äthylbenzol bei 70°

Perester Mol/l	Perester mg/ccm	Anisol		Phenol		Acetal	
		mg/ccm	Mol-%	mg/ccm	Mol-%	mg/ccm	Mol-%
0.020	4.48	—	—	1.03	52.4	0.962	25.6
0.020	4.48	—	—	0.91	46.3	0.824	22.0
0.146	32.7	3.94	26.5	7.31	53.4	7.05	26.9
0.146	32.7	5.35	36.0	7.12	52.0	7.23	27.6
1.14	255.5	21.5	18.5	61.3	57.3	61.4	30.0
1.14	255.5	25.9	22.3	63.5	59.4	60.0	29.3

Um zu prüfen, ob Phenol ein Primärprodukt der Reaktion ist oder erst bei der Aufarbeitung entsteht, wurde es aus einer unabhängig durchgeführten Thermolyse durch NaOH-Auszug, Ansäuern und Ätherextraktion mit anschließender Gaschromatographie bestimmt. Die Ausb. betrug 42% (Vergleichsversuch mit eingewogenem Phenol: 101%).

2,3-Diphenyl-butan wurde auf eine 10-Fuß-Säule ( $\varnothing$  1/4 inch) mit 15% Silikon-Gummi SE-30 auf Chromosorb bei 190° mit 7.8 l/Stde. Wasserstoff als Trägergas bestimmt. Es wurden 2 peaks im Verhältnis 1:1 festgestellt. Bei einer Einwaage von 32.6 mg/ccm (0.146 Mol/l) Perester analysierte man 3.25 mg/ccm (11.1 Mol-%) 2,3-Diphenyl-butan.

### Kinetische Messungen

Die Arbeitsweise der IR-spektroskopisch durchgeführten Messungen und der Radikal-abfänger-Methode wurde früher beschrieben<sup>2)</sup>. Sämtliche Messungen wurden mit unabhängig dargestellten Perester-Proben dupliziert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 7 und 8.

Tabelle 7. Kinetik der Thermolyse der Perester  $\text{Ar}-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$   
(IR-spektroskopisch verfolgt)

Ar	Lösungs- mittel	Konz. (Mol/l)	$T^\circ\text{C}$	$10^4 k_1$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>	linear bis % Umsatz
$X = O$					
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.166	60.4	$1.28 \pm 0.06$	70
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.156	60.4	$1.34 \pm 0.01$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.162	70.5	$4.42 \pm 0.08$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.172	70.5	$4.51 \pm 0.03$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.165	80.6	$14.08 \pm 0.17$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.211	80.7	$15.08 \pm 0.05$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.170 <sup>b)</sup>	70.5	$4.71 \pm 0.05$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.173 <sup>c)</sup>	70.5	$4.52 \pm 0.06$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.167 <sup>d)</sup>	70.5	$4.95 \pm 0.07$	90
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.172 <sup>e)</sup>	70.5	$5.05 \pm 0.03$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	1.55	70.7	$6.03 \pm 0.1$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	1.50	70.7	$5.96 \pm 0.06$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.034	70.5	$4.61 \pm 0.01$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Äthylbenzol	0.037	70.5	$4.36 \pm 0.06$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Benzol	0.169	70.5	$5.27 \pm 0.07$	90
$\text{C}_6\text{H}_5$	Benzol	0.170 <sup>c)</sup>	70.5	$5.21 \pm 0.09$	95
$\text{C}_6\text{H}_5$	Chlorbenzol	0.167	70.5	$5.07 \pm 0.05$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Chlorbenzol	0.176	70.5	$5.40 \pm 0.07$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Benzonitril	0.177	70.5	$6.92 \pm 0.54$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Benzonitril	0.176	70.5	$6.53 \pm 0.10$	75
$\text{C}_6\text{H}_5$	Acetonitril	0.175	70.5	$6.98 \pm 0.10$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	Acetonitril	0.171	70.5	$6.90 \pm 0.07$	85
$\text{C}_6\text{H}_5$	Acetonitril <sup>f)</sup>	0.177	70.5	$8.55 \pm 0.22$	70
$\text{C}_6\text{H}_5$	Acetonitril <sup>f)</sup>	0.178	70.5	$7.98 \pm 0.09$	75
$X = O$					
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.162	50.8	$1.23 \pm 0.02$	100
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.182	50.6	$1.21 \pm 0.02$	100
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.149	60.4	$4.30 \pm 0.02$	100
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.172	60.4	$4.20 \pm 0.04$	90
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.153	70.5	$13.9 \pm 0.35$	80
$4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>g)</sup>	Äthylbenzol	0.170	70.6	$14.1 \pm 0.06$	80
$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	Äthylbenzol	0.155	70.5	$6.95 \pm 0.10$	100
$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	Äthylbenzol	0.153	70.5	$7.83 \pm 0.07$	90
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.148	60.5	$0.858 \pm 0.006$	85
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.146	60.5	$0.767 \pm 0.014$	100
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.149	70.5	$2.91 \pm 0.10$	75
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.150	70.5	$2.76 \pm 0.03$	75
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.160	80.6	$9.38 \pm 0.10$	90
$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>h)</sup>	Äthylbenzol	0.159	80.6	$9.47 \pm 0.10$	85
$4\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4$	Äthylbenzol	0.166	70.5	$2.59 \pm 0.04$	85
$4\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4$	Äthylbenzol	0.163	70.5	$2.47 \pm 0.004$	90

Tabelle 7 (Forts.)

Ar	Lösungs- mittel	Konz. (Mol/l)	T °C	10 <sup>4</sup> k <sub>1</sub> (sec <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	linear bis % Umsatz
4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.170	70.5	1.50 ± 0.01	100
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.053	70.5	1.60 ± 0.02	90
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.173	70.5	1.58 ± 0.02	85
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	70.5	0.670 ± 0.02	80
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	70.5	0.614 ± 0.02	80
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	79.8	2.50 ± 0.03	80
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	80.7	2.56 ± 0.06	80
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	90.2	9.12 ± 0.20	90
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	Äthylbenzol	0.030	90.2	8.45 ± 0.15	90
2.4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Äthylbenzol	0.152	70.3	0.98 ± 0.01	85
2.4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Äthylbenzol	0.153	70.5	0.99 ± 0.10	90
2.4.5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Äthylbenzol	0.062	70.5	0.505 ± 0.004	90
2.4.5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Äthylbenzol	0.071	70.5	0.485 ± 0.007	80
<i>X = O</i>					
4-CH <sub>3</sub> S-3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Äthylbenzol	0.181	70.5	7.15 ± 0.13	70
4-CH <sub>3</sub> S-3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Äthylbenzol	0.038	70.5	5.65 ± 0.07	80
<i>X = S</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.164	60.4	1.33 ± 0.02	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.164	60.0	1.29 ± 0.02	75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.158	65.6	2.72 ± 0.04	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.151	70.5	4.14 ± 0.06	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.152	70.5	3.52 ± 0.05	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.034	70.7	4.26 ± 0.03	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.034	70.7	4.27 ± 0.02	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.162	75.6	8.06 ± 0.12	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.165	80.7	13.3 ± 0.16	85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Äthylbenzol	0.199	80.7	12.1 ± 0.14	80
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.169	70.7	8.76 ± 0.12	75
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.120	70.7	8.73 ± 0.28	75
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.168	70.5	6.16 ± 0.10	80
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.151 <sup>b)</sup>	70.5	6.80 ± 0.20	90
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.195	70.5	3.11 ± 0.20	90
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Äthylbenzol	0.034	70.5	2.62 ± 0.20	80

a) Mittlerer Fehler des Mittelwertes<sup>42)</sup>.

b) Zusatz von 1.143 Mol/l Styrol.

c) Zusatz von 1.169 Mol/l Styrol.

d) Zusatz von 1.68 Mol/l Acrylnitril.

e) Zusatz von 1.73 Mol/l Acrylnitril.

f) Zusatz von 1.50 Mol/l H<sub>2</sub>O; gesättigt mit NaCl.

g)  $\Delta H^* = 26.4$  kcal/Mol;  $\Delta S^* = 5$  Clausius.

h)  $\Delta H^* = 27.9$  kcal/Mol;  $\Delta S^* = 6$  Clausius.

i)  $\Delta H^* = 32.2$  kcal/Mol;  $\Delta S^* = 16$  Clausius.

Tabelle 8. Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der Thermolyse der Perester  
 $\text{Ar}-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  in Äthylbenzol bei  $40^\circ$  (Radikalfänger Galvinoxyl)

Ar	Konz. Peroxid $10^2 \text{ Mol/l}$	Mol Peroxid/ Mol Galvinoxyl	$10^6 k_1$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	linear bis % Galvinoxyl- Umsatz
$X = O$				
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	9.95	143	13.3	100
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	6.89	87	14.3	80
4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	6.91	100	9.31	45
4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	7.51	84	8.95	55
$\text{C}_6\text{H}_5$	9.28	111	6.47	40
$\text{C}_6\text{H}_5$	8.55	90	6.24	55
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	11.6	160	2.95	90
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	8.5	75	3.12	100
4- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	6.57	118	0.593	30
4- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	7.45	134	0.602	30
$X = S$				
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	8.44	93	11.88	50
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	6.77	69	11.80	60
4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	8.30	98	8.31	55
4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	8.32	99	8.01	65
$\text{C}_6\text{H}_5$	8.33	94	5.08	60
$\text{C}_6\text{H}_5$	8.63	97	4.90	80

### Polymerisationsversuche

Vom Stabilisator befreites *Styrol* wurde mit  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l Peroxid}$  versetzt und in Bombenrohren durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren (15 Torr) und Auftauen entgast<sup>43)</sup>. Die unter  $\text{N}_2$  abgeschmolzenen Rohre wurden 6 Stdn. im Thermostaten auf  $50.0^\circ$  erwärmt. 10.0-ccm-Proben der Polymerlösung wurden mit 20.0 ccm Benzol aus einem Tropftrichter langsam in 300 ccm Methanol getropft. Der Tropftrichter wurde mit weiteren 10 ccm Benzol nachgespült. Das ausgefällte *Polystyrol* wurde in einem G 2-Filtertiegel gesammelt und bei  $50^\circ$  i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz (3 Tage) getrocknet. Nach der Ausbeutebestimmung wurde das Mol.-Gewicht viskosimetrisch nach *Ostwald*<sup>43)</sup> und osmometrisch (Mechrolab Dampfdruck-Osmometer Modell 301 A, in Benzol bei  $37^\circ$ ) bestimmt. Für die Berechnung des viskosimetrisch ermittelten Mol.-Gewichts kam die Gleichung<sup>44)</sup>  $\log [\eta] = \log k + a \log M$  mit den Parametern<sup>45)</sup>  $k = 1.23 \cdot 10^{-2}$  und  $a = 0.72$  zur Anwendung. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 9.

<sup>43)</sup> D. Braun, H. Cherdron und W. Kern, Praktikum der makromolekularen Chemie, S. 101, A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1966.

<sup>44)</sup> A. Peterlin in H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 303, Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin 1953.

<sup>45)</sup> G. Meyerhoff, J. physik. Chem. 4, 335 (1955).

Tabelle 9. Polymerisation von Styrol, 360 Min. bei 50.0° mit Perestern des Typs  
 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-CH<sub>2</sub>-CO-OO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2 · 10<sup>-3</sup> molarer Konzentration  
 (Spontanpolymerisation korr.)

X	R	Ausb. an Polystyrol mg/10 ccm	Grenz- viskosität $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Mol.-Gewicht	
				viskosimetr. M <sub>g</sub> <sup>b)</sup>	osmometr. M <sub>n</sub> <sup>c)</sup>
O	CH <sub>3</sub> O	837.5	7.7	6900	5510
O	CH <sub>3</sub>	955.0	7.2	7200	6220
O	H	887.6	7.4	7300	6310
O	Cl	766.3	9.1	10250	(7480) <sup>d)</sup>
O	O <sub>2</sub> N	148.5	13.6	17000	—
S	CH <sub>3</sub> O	869.9	7.2	7250	7400
S	CH <sub>3</sub>	804.2	8.6	8700	7750
S	H	821.9	8.2	8700	7250
O <sup>a)</sup>	H <sup>a)</sup>	853.2	8.2	8700	7270

a) Unabhängiger Kontrollversuch.

b) Gewichtsmittel des Mol.-Gewichts.

c) Zahlenmittel des Mol.-Gewichts.

d) Vermutlich Leistungsgrenze des Osmometers überschritten.

[341/70]