

Rudolf Criegee und Rolf Huber

Die Pyrolyse des tert.-Butylesters der 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylperessigsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

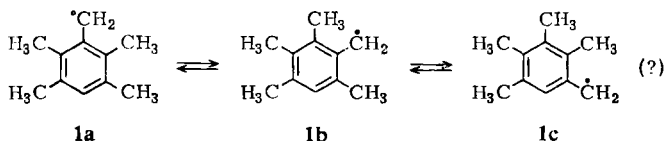
(Eingegangen am 4. März 1972)

Die im Titel genannte Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Untersuchung der Produkte ergab keine Anzeichen für das Eintreten einer intramolekularen H-Verschiebung im intermediär anzunehmenden 2.3.5.6-Tetramethyl-benzyl-Radikal.

The Pyrolysis of *tert*-Butyl 2.3.5.6-Tetramethylphenylperacetate

The title compound was pyrolyzed under different conditions. All products can be derived from the 2.3.5.6-tetramethylbenzyl radical. There is no evidence for an intramolecular hydrogen shift in this radical.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Pyrolyse der Pentamethyl-homofulvene¹⁾ interessierte uns die Frage, ob Benzylradikale aus *ortho*-ständigen Methylgruppen intramolekular H-Atome abstrahieren können. Als Modell wählten wir das 2.3.5.6-Tetramethyl-benzyl-Radikal **1a**, das sich im Falle einer solchen H-Verschiebung mit dem 2.3.4.6- (**1b**) und dem 2.3.4.5-Tetramethyl-benzyl-Radikal (**1c**) äquilibrieren sollte:



Da sich in **1a** die $\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe wegen Hinderung durch die *o*-Methylgruppen mit dem Benzolring wahrscheinlich nicht koplanar, sondern senkrecht zu ihm einstellen wird, liegt das Orbital des einsamen Elektrons günstig für einen intramolekularen H-Austausch. Allerdings wird **1a** gerade wegen der schlechten Mesomeriemöglichkeit energiereich und daher kurzlebig, verglichen mit ungehinderten Benzylradikalen, sein. Ein sich eventuell einstellendes Gleichgewicht sollte weitgehend auf Seiten des am wenigsten behinderten Isomeren **1c** liegen.

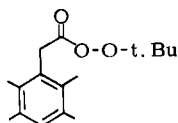
¹⁾ R. Criegee, D. Schönleber, R. Huber, C. Schweickhardt und T. P. Carter, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 1, S. 301, Butterworths, London 1971.

Für die Erzeugung des Radikals **1a** verwendeten wir in Analogie zu den Arbeiten von *Bartlett*²⁾ den aus Durol leicht herstellbaren tert.-Butylester **2** der 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylperessigsäure. Dessen Zersetzung erfolgt bei etwa 80–90° und liefert in siedendem Heptan als Lösungsmittel die in der Tabelle aufgeführten Produkte.

Zersetzung von 0.66 g (2.5 mMol) **2** in 3 ccm siedendem Heptan

Produkte	mg	Ausbeute (%)
CO ₂	99.5	91
tert.-Butylalkohol	137	74
3 *)	100	27
4	10.2	3
5	1.4	0.4
6	41.6	8
7	92	15
Oligomere *)	142	

*) Ausbeuten berechnet aus einem Versuch in vierfachem Maßstab mit präparativer Aufarbeitung.

**2**

R-R

3

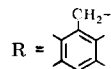
R-H

4R-CH₃**5**

R-O-t. Bu

6R-C₇H₁₅**7**

R-J

8R-OCH₃**9**

3, **4** und **5** sind literaturbekannt, während **6** durch Vergleich mit einem anders synthetisierten Präparat identifiziert wurde. **7** ist ein Isomerenmischung, zustande gekommen wahrscheinlich durch Vereinigung des Radikals **1a** mit einer Mischung der verschiedenen möglichen Heptylradikale, die ihrerseits durch Reaktion des tert.-Butyloxyradikals mit dem Lösungsmittel entstanden sind. Im analytischen Gaschromatogramm sind vier deutlich abgesetzte Peaks zu sehen, die Trennung wurde aber nicht präparativ durchgeführt. Die beiden scharfen Signale gleicher Intensität für die aromatischen Methylgruppen im NMR-Spektrum zeigen, daß keine Isomeren anderer Verteilung der Methylgruppen am Kern vorhanden sind.

Die Oligomeren sind bei 0.01 Torr bis 140° nicht flüchtig. Nach dem NMR-Spektrum könnten hauptsächlich Heptane mit zwei Tetramethylbenzyl-Substituenten vorliegen.

Von den Zersetzungsprodukten des Peresters **2** in Heptan wurden neben den 91% CO₂ 82% des tert.-Butyloxyradikals und 53% des Tetramethylbenzyl-Radikals in Form definierter Verbindungen wiedergefunden. Der Rest steckt in den Oligomeren bzw. ist durch die Verluste bei der Aufarbeitung bedingt. Die kristallisierten Produkte **3** und **6** erwiesen sich frei von Isomeren mit anderer Methylverteilung; **5** war gaschromatographisch einheitlich.

²⁾ P. D. Bartlett und D. M. Simons, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1753 (1960); P. D. Bartlett und C. Rüchardt, ebenda **82**, 1756 (1960).

Einfacher verläuft die Zersetzung des Peresters **2** in Gegenwart von Jod als Radikalfänger²⁾. Aus dem Benzylteil entsteht ein Produkt, das nur aus dem tert.-Butyläther **6** und dem Jodid **8** besteht. Das IR-Spektrum des mit 92% Ausbeute gewonnenen Rohprodukts ist eine Überlagerung der Spektren von **6** und **8** und enthält keine zusätzlichen Banden.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses wurde das Gemisch mit Natrium-methylat behandelt, wobei das Jodid **8** in den stabileren Methyläther **9** übergeht. Methyläther **9** und tert.-Butyläther **6** ließen sich gaschromatographisch trennen oder im NMR-Spektrum nebeneinander quantitativ bestimmen. Auch eine fraktionierte Kristallisation aus Aceton ist möglich und führt zu den reinen Komponenten, die mit synthetisch hergestellten Präparaten verglichen wurden.

Das Verhältnis, in dem **6** und **8** entstehen, hängt von der Konzentration an Jod ab. Zersetzt man den Perester in siedendem Toluol in Gegenwart von überschüssigem Jod, so erhält man ein 6:1-Gemisch von **8** und **6**, läßt man dagegen eine Benzol-lösung des Peresters und eine Benzollösung von Jod zu viel siedendem Benzol hinzutropfen, so findet man ein Produktverhältnis von 2.5:1. Offenbar haben die beim Zerfall des Peresters entstehenden Radikale bei der geringen stationären Jodkonzentration im letzteren Versuch eine größere Chance zur Kombination im Lösungsmittelkäfig.

Sowohl in den Versuchen ohne wie mit Radikalfänger wurden nur Produkte mit dem 2.3.5.6-Tetramethyl-benzyl-Baustein erhalten, obwohl sorgfältig auf das Vorhandensein von Isomeren mit anderer Methylverteilung am Benzolkern geprüft wurde. *Wir schließen daraus, daß die zu Anfang diskutierte H-Verschiebung unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht in nennenswertem Umfang stattfindet.*

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* herzlich für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums sowie für großzügige Sachbeihilfen. An der Nachprüfung einiger Versuchsergebnisse beteiligten sich dankenswerterweise die Herren Dr. J. R. Ramirez und Dr. R. Wolf.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Gerät oder mit einem Leitz Spektrographen aufgenommen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren diente der Varian A-60 Apparat, für die analytischen Gaschromatogramme das Perkin-Elmer Fraktometer F 6.

Darstellung der Ausgangsverbindung und der Vergleichspräparate

2.3.5.6-Tetramethyl-phenylacetylchlorid: 7.0 g *2.3.5.6-Tetramethyl-phenyllessigsäure*³⁾ läßt man bei Raumtemp. mit 50 ccm *Thionylchlorid* reagieren und erwärmt anschließend noch eine Stde. auf 80°. Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids, zuletzt im Wasserstrahlvak., hinterläßt ein gelbes Öl vom Sdp._{0,5} 108–110°, das nach der Destillation kristallisiert und dann bei 30–31° schmilzt. Ausb. 77%.

IR (CCl₄): 3005, 2970, 2950, 1800 (s, s), 1475, 1445, 1385, 1315, 1190, 1050, 1010, 950 (s), 900, 870, 705, 680/cm.

NMR (CCl₄): τ 7.89 (s, 6H), 7.82 (s, 6H), 5.88 (s, 2H), 3.12 (s, 1H).

tert.-Butyl-2.3.5.6-tetramethyl-phenylperacetat (2): Zu einer Mischung von 6.0 ccm *tert.-Butylhydroperoxid* und 50 ccm trockenem Pyridin gibt man unter Rühren bei –20° por-

³⁾ G. M. Badger und J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1950, 334.

tionenweise 5.8 g des obigen *Säurechlorids*. Es bildet sich ein gelber Kristallbrei, den man noch 8 Stdn. bei Raumtemp. beläßt. Man gießt auf Eis, nimmt in Äther auf, entfernt das Pyridin mit verd. Schwefelsäure, etwaige Säuren mit Natriumhydrogencarbonat und zieht nach dem Trocknen das Lösungsmittel bei Raumtemp. ab. Die hellgelbe Kristallmasse läßt sich aus 30 ccm Methanol unter schwachem Erwärmen und Abkühlen auf -25° umkristallisieren. Farblose Blättchen vom Schmp. 66° ; die Schmelze zersetzt sich ab 80° unter Gasentwicklung. Ausb. 4.0 g (53%).

$C_{16}H_{24}O_3$ (264.4) Ber. C 72.70 H 9.15 Gef. C 72.99 H 9.03

IR (CCl₄): 2990, 1775 (s, s), 1475, 1365, 1190, 1085/cm.

NMR (CCl₄): τ 8.80 (s, 9H), 7.80 (s, 12H), 6.38 (s, 2H), 3.20 (s, 1H).

2.3.5.6-Tetramethyl-benzyljodid (8): 6.7 g *2.3.5.6-Tetramethyl-benzylchlorid*³⁾ läßt man mit 13.7 g *Natriumjodid* in 100 ccm Aceton 1 Stde. unter Rückfluß kochen und entfernt nach dem Abfiltrieren vom Natriumchlorid das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit 80 ccm Pentan ausgekocht und der Extrakt nach dem Einengen auf die Hälfte auf -75° abgekühlt. Man erhält 4.0 g (40%) farblose Blättchen vom Schmp. $98-99^{\circ}$.

$C_{11}H_{15}J$ (274.1) Ber. C 48.19 H 5.52 Gef. C 47.79 H 5.43

IR (CCl₄): 3000, 2920, 2860, 1470, 1380, 1290, 1225, 1145 (s, s), 1000, 900, 865, 680/cm.

NMR (CCl₄): τ 7.83 (s, 12H), 5.60 (s, 2H), 3.18 (s, 1H).

Methyl-[2.3.5.6-tetramethyl-benzyl]-äther (9): 18.0 g *2.3.5.6-Tetramethyl-benzylchlorid*³⁾ kocht man 15 Min. mit einer aus 2.6 g Natrium und 70 ccm Methanol bereiteten *Natrium-methylat*-Lösung unter Rückfluß. Man gießt in Wasser, nimmt in Äther auf und vertreibt aus der getrockneten Ätherschicht das Lösungsmittel. Es hinterbleiben 17.5 g (95%) eines teilweise kristallisierenden Öls. Aus Aceton (Abkühlen auf -75°) farblose Kristalle vom Schmp. $52-54^{\circ}$.

$C_{12}H_{18}O$ (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 81.25 H 9.74

IR (CCl₄): 3000, 2910, 1470, 1380, 1220, 1190, 1100 (s, s), 1070, 1015, 950, 912, 870/cm.

NMR (CCl₄): τ 7.83 (s, 12H), 6.73 (s, 3H), 5.63 (s, 2H), 3.23 (s, 1H).

tert.-Butyl-[2.3.5.6-tetramethyl-benzyl]-äther (6): 4.0 g *2.3.5.6-Tetramethyl-benzylchlorid*³⁾ erhitzt man mit einer aus 0.5 g *Kalium* und 80 ccm *tert.-Butylalkohol* bereiteten Lösung 1 Stde. auf 80° . Das in üblicher Weise aufgearbeitete Rohprodukt (86%) wird durch Chromatographieren an Kieselgel, Eluieren mit Pentan/Äther (25 : 1) und Sublimieren bei 12 Torr (Bad 140°) gereinigt. Zum Umkristallisieren eignet sich Methanol unter Zusatz von etwas Wasser. Schmp. $118-119^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}O$ (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.22 H 10.87

IR (CCl₄): 3000, 2920, 2860, 1470, 1385, 1190 (s), 1050 (s), 1010, 910, 880, 865/cm.

NMR (CCl₄): τ 8.75 (s, 9H), 7.87 (s, 12H), 5.70 (s, 2H), 3.27 (s, 1H).

Thermische Zersetzung des Peresters 2 in n-Heptan

1. *Präparativer Ansatz:* 2.64 g **2** in 10 ccm *n-Heptan* wurden in einem Bad erhitzt. Bei 80° begann eine starke Gasentwicklung. Nach 2stdg. Sieden ließ man erkalten. Dabei schieden sich 320 mg eines farblosen Kristallpulvers ab. Ausb. mit weiteren 80 mg aus der Mutterlauge 27%. Nach Elementaranalyse und Schmp. ($236-237^{\circ}$, aus Benzol) identisch mit *2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-bibenzyl*⁴⁾ (Lit.-Schmp.: $235-236^{\circ}$).

IR (KBr): 3010, 2950, 1460, 1440, 1150, 1015, 990, 865/cm.

NMR (CDCl₃): τ 7.75 (s, 24H), 7.17 (s, 4H), 3.20 (s, 2H).

⁴⁾ R. C. Fuson und S. C. Kelton, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1500 (1941).

Aus der Mutterlauge wurden Heptan und die anderen leichtflüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das Destillat gab mit Chrom(VI)-oxid eine starke Reaktion auf *tert.*-Butylalkohol, während mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin kein Aceton nachweisbar war.

Der auch bei 80° unter 12 Torr nicht flüchtige Rückstand (1.70 g) wurde mit Pentan behandelt, wobei 80 mg **3** (s. o.) ungelöst blieben. Die Pentanlösung wurde an Silicagel chromatographiert und nacheinander mit Pentan, Pentan/Äther (19 : 1) und Pentan/Äther (4 : 1) eluiert.

Das eingedampfte Pentan-Eluat (400 mg) ergab bei der Kurzwegdestillation (12 Torr, Bad 120°) eine farblose Flüssigkeit.



Das NMR-Spektrum in CCl_4 ist vor und nach der Destillation gleich und gibt folgende Signale: τ 9.13 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 8.72 (breites, nicht aufgelöstes Signal für aliph. CH_2 -Gruppen, ca. 10 H), 7.84 und 7.88 (doppeltes Singulett für aromat. Methylgruppen, 12H), 7.45 (m, 2H für Benzylprotonen), 3.30 (s, 1H für das aromat. Proton). Das Spektrum ist vereinbar mit dem Vorliegen eines Gemisches der vier möglichen [2.3.5.6-Tetramethylbenzyl]-*n*-heptane (**7**) (s. u.).

Aus den mit Pentan/Äther eluierten Fraktionen lassen sich nach dem Eindampfen 220 mg *tert.*-Butyl-[2.3.5.6-tetramethylbenzyl]-äther (**6**) heraussublimieren und nach dem Umkristallisieren aus Methanol durch Schmp., IR- und NMR-Spektrum mit einem authentischen Präparat identifizieren.

Der Sublimationsrückstand ist ein farbloses zähes Harz, das bei 0.01 Torr bis 140° nicht flüchtig ist. Das IR-Spektrum in Chloroform zeigt keine Carbonylbande, dagegen eine starke Bande bei 1470, sowie drei mittelstarke Banden bei 1390, 1020 und 875/cm. Im NMR-Spektrum finden sich relativ breite Signale bei τ 9.15 (aliph. Methyl), 8.72 (aliph. CH_2), 7.73 (aromat. Methyl), 7.17 (Benzyl- CH_2) und 3.12 (aromat. H) im ungefähren Verhältnis 3 : 4 : 17 : 4 : 2.

2. *Analytischer Ansatz*: Die Zersetzung von 0.660 g *Perester 2* in 3 ccm siedendem *n*-Heptan erfolgte im schwachen Stickstoffstrom. Das austretende Gas trat über einen Rückfluschkühler und eine Kühlfalle (−75°) in ein mit 40proz. Kalilauge gefülltes Absorptionsgefäß. In diesem wurden 99.5 mg (91%) CO_2 absorbiert. Die Heptanlösung schied beim Erkalten 80 mg **3** (Schmp., aus Benzol, 231°) ab. Aus der Mutterlauge wurde alles Leichtflüchtige bis zu einer Badtemp. von 125° abdestilliert. Die Gaschromatographie des mit dem Inhalt der Kühlfalle vereinigten Destillats an einer SE 52 (Sil)-Säule bei 40° mit einer gewogenen Menge von Benzol als Standard ergab das Vorliegen von 137 mg (74%) *tert.*-Butylalkohol. Aceton als mögliches Zersetzungsprodukt wurde nicht gefunden.

Der noch etwas Heptan enthaltende Destillationsrückstand wurde aus Pentan an Kieselgel adsorbiert, dann erst mit Pentan (Fraktion A), dann mit Äther/Pentan (1 : 10) (Fraktion B) eluiert. Beide Fraktionen, jede in Äther gelöst, wurden an der gleichen Säule wie oben bei Gegenwart einer gewogenen Menge von Hexamethylbenzol als Standard gaschromatographisch analysiert. Zur Identifizierung bekannter Substanzen diente die Retentionszeit von unter gleichen Bedingungen analysierten authentischen Proben.

Fraktion A: Säulentemp. 160–190°. Ergebnis: *Pentamethylbenzol* (**4**) 10.2 mg (3%), *Äthylulol* (**5**) 1.4 mg (0.4%) sowie vier Peaks mit 11.7, 29.3, 46.3 und 4.8 mg (zusammen 92 mg = 15%) für die isomeren [2.3.5.6-Tetramethylbenzyl]-*n*-heptane (**7**). Das im Ansatz 1. isolierte und analysierte Gemisch gab im Gaschromatogramm dieselben Peaks im gleichen Mengenverhältnis. Da die verwendete Säule nach Siedepunkten trennt und die Siedepunkte der als Modelle brauchbaren vier isomeren Phenylheptane in der Reihenfolge 4-, 3-, 2-,

1-Phenyl-heptan steigen, kann man mit Vorbehalt den vier Peaks ein entsprechendes Substitutionsmuster zuerteilen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Anzahl von H-Atomen wäre danach die Reaktivität der H-Atome in den Stellungen 4, 3, 2 und 1 des Heptans gegenüber den tert.-Butyloxyradikalen wie 1 : 1.25 : 1.8 : 0.14.

Fraktion B: Neben Spuren von Verunreinigungen ist nur der Peak für *tert.-Butyl-[2.3.5.6-tetramethyl-benzyl]-äther* (**6**) vorhanden. Seine Fläche entspricht 41.6 mg.

Thermische Zersetzung des Peresters 2 bei Gegenwart von Jod

1. Die Lösung von 884 mg **2** und 1.30 g *Jod* in 30 ccm Toluol wurde 4 Min. zum Sieden erhitzt. Entfernen des überschüss. Jods mit Hydrogensulfit und Eindampfen der getrockneten Lösung i. Vak. lieferte 1.5 g Rohprodukt. Dessen IR-Spektrum in CCl₄ zeigte nur die Banden des 2.3.5.6-Tetramethyl-benzyljodids (**8**) und – wesentlich schwächer – diejenigen des *tert.-Butyl-[2.3.5.6-tetramethyl-benzyl]-äthers* (**6**).

Zur quantitativen Bestimmung wurde das Gemisch mit *Natriummethylat* in Methanol kurz aufgekocht. Im NMR-Spektrum (CCl₄) des so erhaltenen Rohprodukts wurde durch Vergleich der Intensität des OCH₃-Signals bei τ 5.63 mit der des Singulets der *tert.-Butyl-*gruppe bei τ 8.75 ein Verhältnis von Methyl- zu *tert.-Butyläther* (**9** : **6**) wie 6 : 1 gefunden.

2. Eine Lösung von 1.32 g **2** in 100 ccm Benzol und eine Lösung von 0.64 g *Jod* in 75 ccm Benzol wurden im Laufe einer Stde. in 500 ccm siedendes Benzol eingetropt. Man ließ die farblos gewordene Lösung noch 30 Min. weiter kochen und gab dann eine Auflösung von 0.24 g *Natrium* in 100 ccm *Methanol* hinzu. Nach weiteren 30 Min. engte man die Lösung auf die Hälfte ein und schüttelte zweimal mit Wasser aus. Die getrocknete organische Phase hinterließ 0.92 g (94%) einer gelben, alsbald erstarrenden Flüssigkeit. Das NMR-Spektrum in CCl₄ ergab ein Verhältnis von Methyl- zu *tert.-Butyläther* wie 2.5 : 1. Die Gaschromatographie an einer Apiezonssäule bei 190° zeigte nur die zwei einheitlichen Peaks von **9** und **6**. Fraktionierte Kristallisation aus Aceton führte zur Isolierung der reinen Produkte, die durch Schmp., Misch-Schmp., IR- und NMR-Spektren mit authentischen Präparaten identifiziert wurden.

[75/72]