

Aliphatische Azoverbindungen, II¹⁾

Organische Peroxide, XVI²⁾

Back-Strain-Effekte und sterische Hinderung der Mesomerie bei der Thermolyse aliphatischer Azoverbindungen und Peroxycarbonsäure-*tert*-butylester

Werner Duismann und Christoph Rüchardt*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster³⁾, D-4400 Münster, Orléans Ring 23

Eingegangen am 30. Oktober 1972

Azoalkane **1**, Peroxysäureester **2** und *p*-Nitrobenzoate **3** mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Resten R und R' wurden dargestellt. Die Kinetik der Thermolyse der Azoalkane **1** und der Peroxysäureester **2** wurde in Äthylbenzol bei 50° spektroskopisch, die Kinetik der Solvolyse der Ester **3** in 90% Aceton/Wasser bei 100° titrimetrisch verfolgt. Die Zerfallskonstanten der Verbindungen **1** und **2** sind mit deren erwarteter homolytischer Fragmentierung im Einklang, ebenso die Analysen der Zerfallsprodukte typischer Beispiele. — Die Größe der Reste R und R' beeinflusst die Geschwindigkeitskonstanten der drei Reaktionen durch zwei Effekte, und zwar durch reaktionshemmende sterische Mesomeriehinderung im Übergangszustand der Reaktion, zum anderen durch den beschleunigenden Back-Strain-Effekt im Grundzustand. Die Bedeutung der beiden Effekte ist für die drei untersuchten Reaktionen verschieden, im Einklang mit dem unterschiedlichen Ausmaß der Bindungsdehnung in ihren Übergangszuständen. Die Ergebnisse bestätigen die früher entwickelten Vorstellungen über die Radikalbildung aus Azoalkanen **1** und Peroxysäureestern **2**.

Aliphatic Azo Compounds, II¹⁾. Organic Peroxides, XVI²⁾

Back-Strain Effects and Steric Hindrance of Resonance in Thermolysis Reactions of Azo Alkanes and Peroxyesters

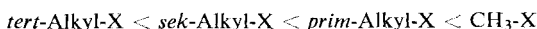
Representative azo alkanes **1**, peroxyesters **2** and *p*-nitrobenzoates **3**, substituted by groups R and R' of varying size were prepared. The kinetics of the thermolysis reactions of compounds **1** and **2** were measured spectroscopically at 50° in ethylbenzene and the rates of solvolyses of the esters **3** were determined in 90% aceton/water at 100°. The thermolysis rates are in agreement with the expected homolytic fragmentation mechanisms of **1** and **2**. This is confirmed by product analyses of representatives of **1** and **2**. — The rate constants of the three reactions are influenced by two effects which depend on the increasing size of R and R', i.e. the rate-retarding steric hindrance of resonance in the transition state of the bond dissociation and the rate enhancing back-strain as ground state effect. The importance of these two effects varies from reaction to reaction and is characteristic for the amount of bond stretching in their transition states. — The results substantiate the views expressed earlier about the formation of free radicals from azo alkanes **1** and peroxyesters **2**.

¹⁾ I. Mitteil.: J. Hinz und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **765**, 94 (1972).

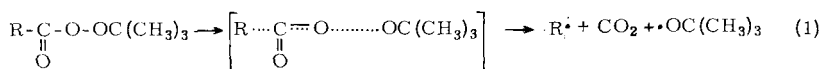
²⁾ XV. Mitteil.: C. Rüchardt und R. Pantke, Liebigs Ann. Chem. **762**, 88 (1972).

³⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

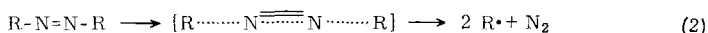
Die unterschiedliche Bildungstendenz verschiedener Alkylradikale bildet den Schlüssel zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Chemie freier Radikale^{4,5}. Während man bis vor kurzem allgemein die elektronische Stabilisierung der Radikale durch Konjugation und Hyperkonjugation für ihre spezifische Bildungstendenz verantwortlich machte, wurde neuerdings vorgeschlagen^{4,5}, daß Grundzustandsphänomene in den Vorstufen der Radikalbildung oft den dominierenden Einfluß ausüben. Dies zeigte sich u. a. darin, daß die Änderung der C—X-Bindungsdissoziationsenergien durch α -Alkylierung in der Reihe



stark von der austretenden Gruppe X beeinflusst wird^{4,5}. Die Deutung dieses α -Alkyl-effektes als Grundzustandsphänomen erlaubt es auch zu verstehen, warum entsprechende Reaktivitätsreihen auch bei der kinetischen Verfolgung der Radikalbildung selbst bei den Reaktionen festgestellt werden, deren Übergangszustand früh auf der Reaktionskoordinate liegt, so daß das entstehende Radikal noch wenig vorgebildet ist. So erhöht α -Alkylierung in R sowohl die Geschwindigkeit der Peroxyester-



als auch der Azoalkan-Fragmentierung,



obwohl im ersten Fall die C $_{\alpha}$ —CO-Bindung im Übergangszustand erst wenig gedehnt ist⁶, im zweiten Beispiel die C $_{\alpha}$ —N-Bindung am Aktivierungsberg aber bereits weitgehend gespalten ist^{1,4,5}. Man darf nämlich erwarten, daß bei der Radikalbildung, die mit dem Übergang eines sp³- in ein sp²-Zentrum, also mit einer Vergrößerung der Bindungswinkel verbunden ist^{4,5}, alle im Grundzustand wirkenden abstoßenden Kräfte schon nach den ersten 10% Bindungsdehnung am stärksten nachlassen.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die aus der Carboniumionen-Chemie bekannten Back-Strain-Effekte⁷) auch die Triebkraft der Radikalbildung erhöhen können. Interessant erscheint dabei einerseits der Vergleich des Effektes bei der Homolyse und der Heterolyse, zum anderen, ob man aus der Größenordnung des Effektes bei verschiedenen Radikalbildungs-Reaktionen entscheiden kann, ob ihr Übergangszustand dem Radikal (starke Umhybridisierung am α -C-Atom) oder dem Grundzustand (geringe Umhybridisierung am α -C-Atom) nahesteht. Als Modellreaktionen hierfür sollten sich die Peroxyester-Fragmentierung (1) und die Azoalkan-

⁴) C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970).

⁵) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekesel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltze, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner, E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure Appl. Chem., Special Lectures, Bd. 4, S. 223, Butterworths, London 1971.

⁶) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).

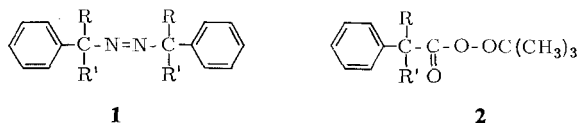
⁷) ^a) P. D. Bartlett und T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4421 (1968), und zit. Lit.;

^b) H. C. Brown und R. S. Fletcher, ebenda **71**, 1845 (1949).

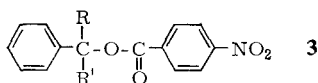
Thermolyse (2) eignen^{4,5}), obwohl sich bei beiden Reaktionen aus der Literatur⁸⁻¹¹) keine Anhaltspunkte für große sterische Effekte auf die Radikalbildung ergeben. Dies liegt jedoch wahrscheinlich daran, daß einerseits keine Synthesen der sterisch stark behinderten Initiatoren bekannt sind, andererseits Back-Strain-Effekte erst bei extremer Gruppenghäufung zu großen kinetischen Effekten führen⁷).

Schließlich wird neuerdings auch die ebene Geometrie tertiärer Alkylradikale angezweifelt^{11a}).

Als Modellverbindungen für eine orientierende Bearbeitung dieser Fragestellung wählten wir die Azoverbindungen **1** und Peroxycarbonsäureester **2** aus, da zu erwarten

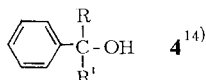


war, daß die beiden Verbindungsklassen im gleichen, bequem zugänglichen Temperaturbereich unter 100° zerfallen^{1,12,13}). Um einen Vergleich zwischen homolytischer Thermolyse und heterolytischer Solvolyse zu ermöglichen, synthetisierten wir auch eine Reihe *p*-Nitrobenzoesäureester **3** zum Studium ihres S_N1-Zerfalls⁷).



Synthese der Modellverbindungen 1—3

Die Darstellung der Alkohole **4a—m**¹⁴) aus Arylketon oder Benzoesäure-äthylester mit Grignard-Verbindungen oder Lithiumalkylen und anschließender Hydrolyse mit



	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R'	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉
	g	h	i	k	l	m
R	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
R'	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉

⁸) R. C. Fort, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5267 (1968).

⁹) C. G. Overberger und A. V. Digiulio, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2154 (1959).

¹⁰) D. Lim, Collect. Czech. Chem. Commun. **33**, 1122 (1966).

¹¹) G. J. Abruscato und T. T. Tidwell, Privatmitteilung; ^{11a}) D. E. Wood, L. F. Williams, R. F. Sprecher und W. A. Lathan, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6243 (1972), s. jedoch M. C. Symons, Tetrahedron Lett. **1973**, 207.

¹²) C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

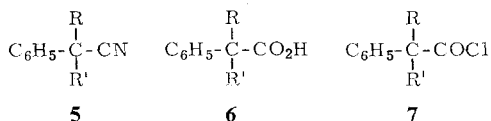
¹³) P. Kovacic, R. R. Flynn, J. F. Gormish, A. H. Kappelmann, J. R. Shelton, J. Org. Chem. **34**, 3312 (1969), und zit. Lit.

¹⁴) Die Bezeichnung der Reste R und R' durch kleine Buchstaben folgt in allen Formeln dieser Arbeit der für **4** gegebenen Ordnung.

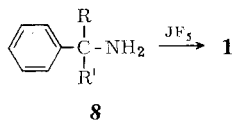
verd. Ammoniumchloridlösung war problemlos, da die metallorganische Synthese die beste Methode zur Darstellung stark sterisch behinderter Verbindungen ist⁷⁾. Zur Darstellung der Ester **3** wurden die Alkohole **4a–l** mit Kalium oder Methylolithium in Benzol in ihre Alkalisalze übergeführt, die mit *p*-Nitrobenzoylchlorid acyliert wurden.

Wesentlich schwieriger war die Synthese der Verbindungen **1** und **2**; es gelang nicht, eine ebenso große Gruppenhäufung zu erzielen wie in den Estern **3**.

Durch stufenweise Alkylierung von Benzylcyanid mit Alkylbromiden in fl. Ammoniak erhielt man die Nitrile **5c, i, l, m**, von denen sich nur **5c** und **5i** mit KOH in siedendem Äthylenglykol zu den Säuren **6c** und **6i** verseifen ließen. **5l** und **5m** waren selbst gegen H₂O₂/Na₂CO₃¹⁵⁾ oder 80proz. Schwefelsäure resistent. Mit konz. Schwefelsäure erfolgte in der Hitze HCN-Eliminierung, mit Methylolithium trat keine Reaktion ein. Die Säure **6l** konnte in geringer Ausbeute aus **4l** durch Einwirkung von HCl in CH₂Cl₂ und anschließende Grignard-Synthese mit CO₂ gewonnen werden. Eine entsprechende Synthese von **6d** mißlang wegen der geringen Stabilität des primär gebildeten Chlorids. Die Carbonsäuren **6c, i** und **l** wurden mit Thionylchlorid in die Säurechloride **7** übergeführt, von denen nur **7c** und **7i** noch mit *tert*-Butylhydroperoxid bzw. dessen Natriumsalz zu den Peroxysäureestern **2c** und **2i** reagierten.



Zur Synthese der Azoverbindungen **1a, c, i** und **l** wurden entsprechende Amine **8** auf drei verschiedenen Wegen bereitet und mit JF₅ oxidiert^{13, 16)}.



8a, c und **8i** wurden aus den Carbinolen **4a, c** und **8i** durch Ritter-Reaktion¹⁷⁾ mit KCN/Schwefelsäure und anschließende saure Hydrolyse erhalten. Der Versuch, die Alkohole **4d** und **8l** in gleicher Weise umzusetzen, führte zu umgelagerten Produkten bzw. minimaler Ausbeute. **8c** und **8i** waren auch aus **7c** und **7i** durch Curtius- bzw. Hofmann-Abbau erhältlich. **8l** war aus dem Alkohol **4l** über das Cyanat, dessen Isomerisierung zum Isocyanat und anschließende Verseifung¹⁸⁾ in mäßiger Ausbeute zugänglich.

Durchführung der kinetischen Messungen und Produktanalysen der Thermolysereaktionen von **1** und **2**

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxysäureester **2** wurde in Äthylbenzol IR-spektroskopisch mit der Ampullentechnik an Hand der Abnahme der Carbonylbande

¹⁵⁾ C. R. Noller, Org. Syn. Coll. Bd. 2, 586 (1943).

¹⁶⁾ S. F. Nelson und P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 137 (1966), und zit. Lit.

¹⁷⁾ H. Christol, A. Laurent und M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. France **1961**, 2319; L. I. Krinen und D. J. Cota, Org. React. **17**, 213 (1969).

¹⁸⁾ J. W. Timberlake und J. C. Martin, J. Org. Chem. **33**, 4054 (1968).

bestimmt. Es wurden jeweils mehrere Messungen, teilweise bei verschiedenen Konzentrationen, durchgeführt. Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor beeinflusste die Geschwindigkeitskonstanten nicht, so daß ein begleitender induzierter Zerfall ausgeschlossen ist¹²⁾. Die 1. Reaktionsordnung war stets erfüllt.

Die Thermolysen der Azoalkane **1** wurden in 1-cm-Quarzküvetten im thermostatisierten Küvettenhalter des selbstregistrierenden Leitz-Unicam SP 800 A-Spektralphotometers durchgeführt und durch die Extinktionsabnahme der Bande bei 390 nm verfolgt. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde dabei laufend mit einem Thermoelement kontrolliert. Die 1. Reaktionsordnung war über den ganzen Meßbereich erfüllt. Aus den Messungen bei 50, 60 und 70° wurden die Aktivierungsparameter berechnet. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Kinetik der Thermolyse der Azoalkane **1** (~ 0.03 mol/l) und der Peroxysäureester **2** (~ 0.04 mol/l) in Äthylbenzol bei 50°

R	R'	1	$10^4 k_1$ (s ⁻¹)	k_{rel}	2	$10^5 k_1$ (s ⁻¹)	k_{rel}
H	CH ₃	—	~ 0.015 a)	~ 0.003	—	0.22 b)	0.22
CH ₃	CH ₃	a	4.36 c)	$\equiv 1.00$	a	3.02 d)	$\equiv 1.00$
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	c ^{e)}	3.52	0.81	c	4.30	1.42
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	i ^{f)}	5.05	1.16	i	5.01	1.49
<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	l	6.24	1.43	l	—	—

a) Abgeschätzter Wert nach I. c.¹⁹⁾.

d) Extrapolierter Wert nach I. c.²⁰⁾.

b) Extrapolierter Wert nach I. c.²⁰⁾.

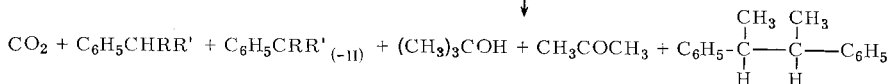
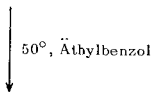
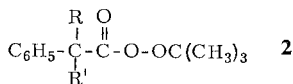
e) $\Delta H^\ddagger = 27.1$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = 5$ Clausius.

c) Extrapolierter Wert nach I. c.¹⁶⁾.

f) $\Delta H^\ddagger = 26.0$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = 3$ Clausius.

Eine Analyse der Thermolyseprodukte wurde nur an einzelnen Beispielen zur Sicherung des Radikalzerfalls durchgeführt. Aus **1i** isolierte man nach 12stdg. 80°-Thermolyse 48% eines gaschromatographisch nicht trennbaren Gemischs von 5-Phenylnonan und 5-Phenylnonen neben 46% 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecan.

Bei der Thermolyse der Perester **2c** (0.4 mol/l) und **2i** (0.2 mol/l) in Äthylbenzol bei 50° entstanden folgende für einen Radikalzerfall typischen Produkte (in mol/mol **2**):



2c	0.93	0.28	0.54	0.80	~ 0.01	0.078
2i	0.98	0.25	0.62	0.83	~ 0.09	0.065

Die Carbonsäuren **6c** und **6i** waren nicht nachweisbar, wodurch auch ein begleitender ionischer Peroxyesterzerfall¹²⁾ ausgeschlossen ist.

¹⁹⁾ S. Seltzer und E. J. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3775 (1960).

²⁰⁾ T. Koenig und R. Cruthoff, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2562 (1969); T. Koenig und R. Wolf, ebenda **91**, 2575 (1969).

Die Solvolysegeschwindigkeit der *p*-Nitrobenzoate **3** wurde mit der Ampullen-technik im 90% Aceton/Wasser-Gemisch durch Titration der entstehenden *p*-Nitrobenzoesäure zwischen 100 und 160° bestimmt^{7a)}. Die Werte wurden teilweise mit dem Rechenprogramm ARHEY auf 100° extrapoliert. Die 1. Reaktionsordnung war über den ganzen Meßbereich erfüllt, der Endtiter stimmte mit dem erwarteten Wert überein. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Kinetik der Solvolyse 0.1 M Lösungen der Ester **3** in 90% Aceton/Wasser bei 100°

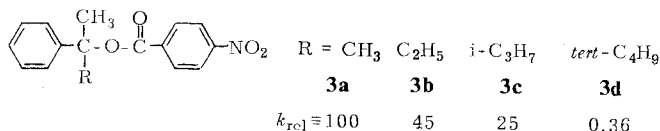
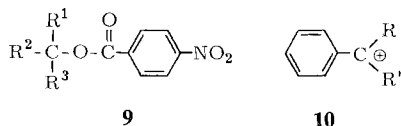
Nr.	R	R'	10 ⁴ k ₁ (s ⁻¹)	k _{rel}
3a	CH ₃	CH ₃	1.25	≅ 100
3b	CH ₃	C ₂ H ₅	0.56	45
3c	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0.31	25
3d	CH ₃	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	0.0044 ^{a)}	0.36
3e	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0.13	10
3f	C ₂ H ₅	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	0.020 ^{a)}	1.7
3g	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	0.13	10
3h	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	0.32	26.5
3i	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0.48	38
3k	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	1.31	106
3l	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0.35	28

a) Extrapolierte Werte.

Diskussion der Ergebnisse

Die kinetischen Messungen und die Analysen der Produkte der Thermolyse-reaktionen der in Tab. 1 aufgeführten Azoalkane **1** und Peroxysäureester **2** zeigen eindeutig, daß beide Verbindungsklassen durch radikalische Fragmentierung (1) bzw. (2) zerfallen. Die Größe der Reste R bzw. R' in **1** und **2** beeinflußt jedoch die Thermolysekonstanten der Tab. 1 nur sehr wenig. Eine oberflächliche Analyse dieser Ergebnisse führt daher zu dem Schluß, daß bei den homolytischen Fragmentierungen der Verbindungen **1** und **2** Back-Strain-Effekte abwesend sind.

Den Schlüssel zur Klärung dieses merkwürdigen Ergebnisses liefern erst die Solvolysekonstanten der Tab. 2, die daher zuerst diskutiert werden. Obwohl *Bartlett* und *Tidwell* bei der Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate rein aliphatischer hochsubstituierter *tert*-Alkohole **9** eine starke Beschleunigung der Solvolyse bei Vergrößerung der Alkylreste R¹–R³ fanden^{7a)}, stellt man in den Ergebnissen der Tab. 2 teilweise das

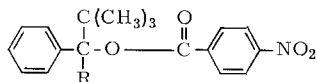


Gegenteil fest^{20a)}. So nimmt die Solvolysegeschwindigkeit in der Reihe **3a**–**3d** um den Faktor 278 ab, obwohl die OH-Streckschwingungen der Alkohole **4** starke sterische Wechselwirkungen der Gruppe R¹–R³ im Grundzustand anzeigten²¹⁾. Wir glauben nicht, daß ein unterschiedlicher Anteil an internal return im Ionenpaar²²⁾ bei der Solvolyse der Ester **3** dafür verantwortlich ist, sondern nehmen an, daß sterische Hinderung der Mesomerie²³⁾ in den aus **3** entstehenden α,α -Dialkylbenzyl-carbonium-Ionen **10** der entscheidende Faktor für den inversen α -Alkyleffekt in Tab. 2 ist.

An Stuart-Briegleb-Modellen erkennt man, daß sich im Carbonium-Ion **10a** die Ebene des Phenylrestes und des sp²-Carboniumzentrums noch parallel zueinander orientieren können, wobei die Rotation der Methylgruppen nicht wesentlich behindert ist.

In Carbonium-Ion **10d** werden die Ebene des aromatischen Ringes und des sp²-Zentrums jedoch in eine orthogonale Anordnung gezwungen, so daß die Mesomerie völlig unterdrückt ist. In den Carbonium-Ionen **10b** und **10c** ist zwar die ebene Anordnung der beiden π -Systeme gerade noch möglich, aber nur unter völligem Verlust der Rotationsmöglichkeiten um sämtliche C–C-Einfachbindungen. Es ist daher verständlich, daß der größte Sprung in der Abnahme der Solvolysekonstanten zwischen **3c** und **3d** erfolgt.

Vergleicht man nun die Solvolysekonstanten der Reihe **3d**, **3f**–**3h**, bei deren S_N1-Solvolyse ausnahmslos entsprechend **10d** Carbonium-Ionen mit orthogonaler



R = CH₃ C₂H₅ i-C₃H₇ tert-C₄H₉

3d **3f** **3g** **3h**

$k_{rel} \approx 1$ 4.7 27.8 73.6

Anordnung der beiden π -Systeme entstehen müssen, so erkennt man deutlich die Wirkung des Back-Strains auf die Solvolysegeschwindigkeit, die um den Faktor 73.6 ansteigt, wie zu erwarten. Auch in der Reihe **3b**, **3e**, **3f** mit konstant gehaltenem Äthylsubstituenten nimmt die Solvolysekonstante noch regelmäßig um den Faktor 26.5 ab. Bei konstant gehaltenem Isopropylrest in der Reihe **3c**, **3e**, **3i** und **3g** ändert sich die Solvolysegeschwindigkeit nicht kontinuierlich, sondern nur um den Faktor 2.8, so daß hier sekundäre Effekte, wie z.B. „internal return“ mitspielen könnten. Auffallend ist die besonders hohe Solvolysekonstante des Esters **3k** (R, R' = Isobutyl). Der Isobutylrest ist die einzige Gruppe in Tab. 2, die eine β -Verzweigung in

^{20a)} s. a. H. Tanida und H. Matsumura, J. Am. Chem. Soc. **1973**, im Druck.

²¹⁾ F. H. Hon, H. Matsumura, H. Tanida und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **37**, 1778 (1972).

²²⁾ H. L. Goering und S. Chang, Tetrahedron Lett. **1965**, 3607; H. L. Goering, R. G. Briody und G. Sandrock, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7401 (1970).

²³⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 281, Verlag Chemie, Weinheim 1962; G. Baddeley, J. Chadwick und H. T. Taylor, J. Chem. Soc. **1956**, 451; A. Fischer, D. I. Stedman und J. Vaughan, J. Chem. Soc. **1963**, 751; G. A. Olah, M. B. Comisarow und C. J. Kim, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1458 (1969); G. A. Olah und R. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6877 (1971).

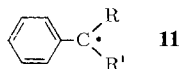
der Kette enthält. Auch *Bartlett* und *Tidwell* hatten festgestellt^{7a)}, daß Neopentylgruppen mit β -Verzweigung einen stärkeren Back-Strain-Effekt bewirken als *tert*-Butylgruppen.

Betrachtet man im Lichte dieser Analyse der Solvolysenkonstanten erneut die kinetischen Daten der Thermolysereaktionen in Tab. 1, so muß man berücksichtigen, daß auch hier die sterische Hinderung der Mesomerie als reaktionshemmender Faktor berücksichtigt werden muß. Da die C_α -CO-Bindung bei der Peroxyester-Fragmentierung (1) weit weniger gedehnt ist als die C_α -N-Bindung bei der Azoalkan-Fragmentierung (2) (s. S. 1084), fördert die Möglichkeit der Benzylmesomerie im Radikal die Peroxyester-Fragmentierungsgeschwindigkeit bekanntlich⁵⁾ wesentlich weniger als die der Azoalkan-Fragmentierung (2). Bei der Peroxyester-Fragmentierung sollte daher die sterische Mesomeriehinderung auf die Daten in Tab. 1 weniger Einfluß ausüben als bei der Azoalkan-Fragmentierung. Dies bestätigt der Vergleich der beiden Reaktionen in Tab. 3.

Tab. 3. Vergleich der rel. Solvolysenkonstanten von **3** und der rel. Thermolysenkonstanten von **1** und **2**

	R	R'	Solvolyse		Azoalkanthermolysen		Peroxyesterthermolysen	
			3	k_{rel}	1	k_{rel}	2	k_{rel}
1	CH ₃	CH ₃	3a	≅ 1.00	1a	≅ 1.00	2a	≅ 1.00
2	CH ₃	i-C ₃ H ₇	3c	0.45	1c	0.81	2c	1.42
3	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	3i	0.38	1i	1.16	2i	1.49
4	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	3l	0.28	1l	1.43	—	—

Der Austausch einer α -Methylgruppe durch eine α -Isopropylgruppe wirkt bei der Azoalkan-Thermolyse zerfallshemmend auf Grund der sterischen Mesomeriehinderung im Radikal **11c**, wie es bei der Solvolyse diskutiert wurde (vgl. Zeile 1 und 2 in Tab. 3).



Bei der Peroxyester-Thermolyse wirkt der gleiche Gruppeneustausch jedoch schwach reaktionsfördernd durch Wirksamwerden des Back-Strain-Effektes. Dieser kann sich schon bei geringer C_α -CO-Bindungsdehnung im Übergangszustand als Grundzustandseffekt bemerkbar machen, während die sterische Mesomeriehinderung im Radikal **11** im Übergangszustand noch nicht zur Geltung kommt, da dieser dem Radikal nicht nahe steht^{4,5)} (s. o.). Aus dem Vergleich der Zeile 1 und 3 der Tab. 3 erkennt man, daß auch bei der Azoalkan-Thermolyse die sterische Mesomeriehinderung durch den Back-Strain-Effekt überspielt werden kann. Der Austausch beider α -Methylgruppen in **1a** gegen zwei Butylreste in **1i** wirkt bereits schwach reaktionsfördernd, allerdings immer noch weniger als bei der Peroxyester-Fragmentierung. Den vergleichsweise kleineren Einfluß der Mesomerie bei der Azoalkan-Thermolyse als bei der Solvolyse erkennt man ebenfalls aus Tab. 3. Die rel. Geschwindigkeitskonstanten der Ester **3** in Zeile 2–4 der Tabelle sind für die Solvolyse durchweg kleiner als 1 und immer kleiner als die entsprechenden rel. Thermolysenkonstanten der Azoalkane **1** in Zeile 2–4 von Tab. 3.

Die detaillierte Analyse der kinetischen Daten in Tab. 1 hat also unter Heranziehung der Vergleichswerte für die Solvolyse gezeigt, daß Back-Strain-Effekte auch bei der Radikalbildung wirksam sein können. Man kann den vorläufigen Schluß ziehen, daß sie bei der Peroxyester-Fragmentierung (1) und der Azoalkan-Thermolyse (2) von ähnlicher Größenordnung sind. Dies ist in Einklang mit der Annahme, daß Back-Strain schon während der ersten 10–20% Bindungsdehnung zum größten Teil verloren geht, da seine Abnahme mit der Bindungsdehnung exponentiell verläuft. Große Back-Strain-Effekte bei der Radikalbildung wird man wie bei der Solvolyse^{7a)} erst erwarten dürfen, wenn es gelingt, hochverzweigte, rein aliphatische Azoverbindungen oder Peroxyester zu synthetisieren. Über unsere Untersuchung entsprechender Azoalkane werden wir in einer folgenden Publikation berichten^{23a)}.

Dem Landesamt für Forschung Düsseldorf und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. F. Salzer und den Chemischen Werken Hüls für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Synthetische Arbeiten

1. Darstellung der α,α -Dialkylbenzylalkohole 4

0.10 mol Keton bzw. Ester wurden in 150 bzw. 250 ml absol. Äther mit 0.12 mol bzw. 0.25 mol Grignardreagens umgesetzt. Bei der Synthese stark sterisch behinderter Carbinole wurde statt der Grignard-Verbindungen eine äquiv. Menge Lithiumalkyl verwendet und in Hexan unter Stickstoff gearbeitet. Nach 12 h Reaktionszeit führte man die Reaktionslösung zur Hydrolyse vorsichtig in einen Überschuß eiskalter wäßr. Ammoniumchloridlösung ein. Nach Phasentrennung und Nachschütteln mit Äther wurden die organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Sämtliche Carbinole wurden an einer Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

2. Darstellung der *p*-Nitrobenzoate 3

50 mmol Carbinol 4 wurden in 200 ml absol. Benzol unter Reinststickstoff mit 50 mmol Kalium oder 50 mmol Methyllithium durch 4stdg. Kochen unter Rückfluß in das Alkoholat übergeführt. Dann wurde unter Eiskühlung mit 50 mmol *p*-Nitrobenzoylchlorid in 100 ml absol. Benzol versetzt, die Lösung 12 h bei 20° gerührt und nach Erhitzen zum Sieden heiß filtriert. Nach Einengen i. Vak. wurde aus absol. Äther umkristallisiert. Nur mit sehr reinen Carbinolen 4 erhielt man auf diesem Weg saubere, hellgelbe kristalline Ester 3. Die Ausbeuten und analytischen Daten finden sich in Tab. 5.

3. Darstellung der Nitrile 5

a) *3-Methyl-2-phenylbutannitril*: In einen 3-l-Kolben wurden 1.8 l in einem KOH-Trockenturm getrocknetes Ammoniak einkondensiert, das mit 6.9 g (0.3 mol) Natrium und einer Spatelspitze Eisen(III)-nitrat versetzt wurde. Als sich das farblose NaNH_2 vollständig gebildet hatte, versetzte man mit 35.1 g (0.3 mol) Benzylcyanid in 20 ml absol. Äther. Nach Bildung des grünen Anions wurden 36.9 g (0.3 mol) Isopropylbromid in 20 ml absol. Äther eingetropt. Es wurde 3–4 h gerührt, mit 0.3 mol Ammoniumchlorid versetzt und das Solvens abgedampft. Man fügte Wasser zu, bis eine klare Lösung entstand, aus der durch Ätherextraktion, Trocknen mit Na_2SO_4 und Destillation 26.8 g (60%) *3-Methyl-2-phenylbutannitril* mit Sdp. 69°/0.2 Torr gewonnen wurden. NMR (CCl_4): τ 8.95 und 9.05 (zwei d, 6H), 7.8–8.2 (m, 1H), 6.4 (d, 1H), 2.8 (s, 5H).

^{23a)} s. a. J. W. Timberlake, W. A. Garner und M. L. Hodges, Tetrahedron Lett. 1973, 309.

Tab. 4. Darstellung der Carbinole 4

Carbonylkomponente	Metallorganische Verbindung	% Ausb.	Sdp. ^o /Torr gef.	Lit.	Lit.
Benzoesäure-äthylester	Methyl-Mg-J	86 4a	90 ^o /12	90 ^o /13	24)
Benzoesäure-äthylester	Butyl-Mg-Br	89 4i	120 ^o /13	243 ^o	25)
Benzoesäure-äthylester	Isopropyl-Mg-Br	83 4l	71 ^o /0.4	234 ^o	26)
Acetophenon	Isopropyl-Mg-Br	48 4c	98 ^o /12	224 ^o	24)
Acetophenon	<i>tert</i> -Butyl-Mg-Br	64 4d	117 ^o /13	229 ^o	24)
Acetophenon	Äthyl-Mg-Br	93 4b	104 ^o /12	103—105 ^o /14	27)
Propiophenon	Isopropyl-Mg-Br	90 4e	110 ^o /12	—	a)
Propiophenon	<i>tert</i> -Butyl-Mg-Br	10 4f	113 ^o /11	—	b)
Diisobutylketon	Phenyl-Mg-Br	54 4k	130 ^o /12	—	c)
Isobutyrophenon	<i>tert</i> -Butyl-Li	37 4g	60 ^o /0.01	—	d)
Benzoesäure-äthylester	<i>tert</i> -Butyl-Li	27 4h	88—90 ^o /0.3	—	e)
Valerophenon	Isopropyl-Mg-Br	54 4m	128 ^o /13	—	—

a) Gaschromatographisch rein; NMR (CCl₄): τ 9.1—9.4 (t, 3H), 8.9—9.3 (zwei d, 6H), 8.6 (s, 1H), 7.9—8.3 (q, 2H), 7.7—8.3 (m, 1H), 2.6—2.8 (m, 5H).

b) Gaschromatographisch rein; NMR (CCl₄): τ 9.05—9.3 (t, 3H), 9.0 (s, 9H), 8.4 (s, 1H), 7.6—8.0 (q, 2H), 2.5—2.9 (m, 5H).

c) Gaschromatographisch rein; NMR (CCl₄): τ 9.0—9.45 (zwei d, 12H), 8.0—8.6 (m, d und s, 7H), 2.5—2.9 (m, 5H).

d) Gaschromatographisch rein; NMR (CCl₄): τ 8.8—9.4 (zwei d, 6H), 9.05 (s, 9H), 8.5 (s, 1H), 7.2—7.7 (m, 1H), 2.5—3.0 (m, 5H).

e) Gaschromatographisch rein; NMR (CCl₄): 8.9 (s, 18H), 8.2 (s, 1H), 2.3—3.0 (m, 5H).

Der Versuch, Benzylcyanid in gleicher Weise mit *tert*-Butylbromid zu alkylieren, war erfolglos.

b) *2,3-Dimethyl-2-phenylbutannitril* (**5c**): Aus 4.3 g (0.18 mol) Natrium wurde wie unter 3a) beschrieben Natriumamid bereitet, das mit 28.6 g (0.18 mol) 3-Methyl-2-phenylbutannitril und 25.6 g (0.18 mol) Methyljodid in 40 ml absol. Äther versetzt wurde. Man isolierte nach üblicher Aufarbeitung (s. unter 3a) 14.0 g (45%) Nitril **5c** mit Sdp. 90^o/0.4 Torr. NMR (CCl₄): 9.2 (d, 3H), 8.85 (d, 3H), 8.35 (s, 3H), 7.7—8.2 (m, 1H), 2.5—2.9 (m, 5H).

c) *2-Isopropyl-2-phenylhexannitril* (**5m**): In gleicher Weise erhielt man aus 4.6 g (0.2 mol) Natrium, 27.4 g (0.2 mol) n-Butylbromid und 31.8 g (0.2 mol) 3-Methyl-2-phenylbutannitril 17.9 g (42%) Nitril **5m** mit Sdp. 86^o/0.2 Torr und schlecht aufgelöstem NMR-Spektrum.

d) *2-Butyl-2-phenylhexannitril* (**5i**): 9.2 g (0.4 mol) Natrium, 11.7 g (0.1 mol) Benzylcyanid und 50.8 g (0.4 mol) n-Butylbromid lieferten in 12stdg. Reaktion in fl. Ammoniak 20.5 g (90%) Nitril **5i** mit Sdp. 132^o/3 Torr, Lit. ²⁸⁾: 135^o/2 Torr.

²⁴⁾ A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 2637 (1902).

²⁵⁾ H. Gilman und C. E. Adams, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2818 (1925).

²⁶⁾ M. Murrat, Bull. Soc. Chim. France **4**, 15, 160 (1918).

²⁷⁾ H. Wenhaus und W. Treibs, Ber. Deut. Chem. Ges. **56**, 1651 (1923).

²⁸⁾ N. Sperber, D. Papa und E. Schenk, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3091 (1968).

Tab. 5. Darstellung der *p*-Nitrobenzoate 3

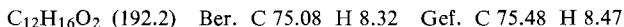
3	% Ausb.	Schmp.	$\nu\text{CO}^{\text{a)}$ (cm^{-1})	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten		
					C	H	N
3i	59 ^{b)}	62–63°	1720	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (369.3)	Ber. 71.48 Gef. 71.72	7.33 7.48	3.79 3.72
3l	34 ^{b)}	173°	1713	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (341.3)	Ber. 70.31 Gef. 70.20	6.73 6.74	4.08 4.00
3a	59 ^{b)}	134.5°	1723	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (285.2)	Ber. 67.08 Gef. 66.62	5.26 5.05	4.91 4.86
3c	40 ^{b)}	73°	1719	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (313.3)	Ber. 69.18 Gef. 69.44	6.10 6.26	4.46 4.31
3d	36 ^{c)}	95–96°	1726	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (327.3)	Ber. 69.42 Gef. 69.03	6.42 6.38	4.30 4.33
3b	63 ^{c)}	90–92°	1720	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (299.3)	Ber. 67.76 Gef. 67.43	5.68 5.72	4.67 4.59
3e	81 ^{c)}	105°	1722	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (327.3)	Ber. 69.42 Gef. 69.08	6.42 6.39	4.30 4.09
3f	42 ^{c)}	76–78°	1726	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (341.3)	Ber. 70.31 Gef. 69.80	6.73 6.73	4.08 4.17
3k	49 ^{c)}	93°	1716	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (369.3)	Ber. 71.48 Gef. 71.55	7.33 7.35	3.79 3.69
3g	74 ^{c)}	158° ^{d)}	1722	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (355.3)	Ber. 71.07 Gef. 71.23	7.04 7.13	3.93 3.83
3h	34 ^{c)}	158° ^{d)}	1720	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (369.3)	Ber. 71.48 Gef. 71.28	7.33 7.28	3.79 3.62

^{a)} In KBr. ^{b)} Alkoholat mit Kalium gewonnen. ^{c)} Alkoholat mit CH_3Li gewonnen. ^{d)} Zers.

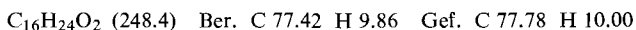
e) *2-Isopropyl-3-methyl-2-phenylbutannitril* (**5l**): Aus 27.6 g (1.2 mol) Natrium, 35.1 g (0.3 mol) Benzylcyanid und 154.2 g (1.2 mol) Isopropylbromid erhielt man in fl. Ammoniak 26.2 g (56%) *3-Methyl-2-phenylbutannitril* (Sdp. 69°/0.2 Torr) und 6.7 g (11%) Nitril **5l** (Sdp. 82°/0.2 Torr). NMR (CCl_4): τ 9.15 (d, 6H), 9.0 (d, 6H), 8.2–8.8 (m, 2H), 2.5–2.8 (m, 5H).

4. Darstellung der Carbonsäuren 6

a) *2,3-Dimethyl-2-phenylbutansäure* (**6c**): 14.0 g (80 mmol) Nitril **5c** wurden 48 h mit 0.16 mol KOH in 180 ml Äthylenglykol gekocht, nach dem Erkalten mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung gewann man 11.8 g (76%) **6c** mit Schmp. 90°.



b) *2-Butyl-2-phenylhexansäure* (**6i**): In gleicher Weise wurden 20.5 g (0.18 mol) **5i** zu 18.2 g (82%) Säure **6i** mit Schmp. 72° verseift.



c) *2-Isopropyl-3-methyl-2-phenylbutansäure* (**6l**): Es gelang unter den verschiedensten sauren oder alkalischen Reaktionsbedingungen nicht, das Nitril **5l** zur Säure **6l** zu verseifen.

Daher wurden 19.2 g (0.1 mol) Alkohol **4l** in wasserfreiem Methylenchlorid nach *Brown*²⁹⁾ mit trockenem HCl gesättigt. Das gebildete Reaktionswasser wurde an Magnesiumsulfat

²⁹⁾ *H. C. Brown* und *R. H. Rei*, *J. Org. Chem.* **31**, 1090 (1966).

gebunden und das Solvens i. Vak. bei 0° abdestilliert. Im IR-Spektrum des Rohproduktes waren keine der für OH-Gruppen oder Doppelbindungen typischen Banden erkennbar. Das rohe Chlorid wurde in 80 ml absol. Äther bei 0° 12 h mit 2.4 g (0.1 mol) durch Jod aktiviertem Magnesium unter Stickstoff umgesetzt. Die von restlichem Metall dekantierte Lösung wurde im Autoklaven 120 h mit 60--70 at CO₂ behandelt, anschließend mit Salzsäure acidifiziert und die Ätherlösung eingeengt. Durch Chromatographie an Kieselgel (10% H₂O; Solvens Petroläther bzw. CH₂Cl₂) isolierte man 2.5 g (12%) der Säure **61** mit Schmp. 108°.

C₁₄H₂₀O₂ (220.3) Ber. C 76.35 H 9.15 Gef. C 76.79 H 9.17

5. Darstellung der Carbonsäurechloride **7**

a) *2,3-Dimethyl-2-phenylbuttersäurechlorid (7c)*: 11.8 g (56 mmol) Säure **6c** wurden 24 h mit 1.5 Moläquiv. Thionylchlorid behandelt. Nach Abdestillieren des restlichen Thionylchlorids isolierte man 10.9 g (84%) **7c** durch Fraktionierung an einer Drehbandkolonne; Sdp. 92°/0.01 Torr; IR (CCl₄): 1782 cm⁻¹. Chloridgehalt³⁰⁾ 98.75%.

b) *2-Isopropyl-3-methyl-2-phenylbuttersäurechlorid (71)*: 2.4 g (11 mmol) **61** wurden mit 2 Moläquiv. Thionylchlorid 3 h unter Rückfluß gekocht. Durch Destillation in der Mikrobrücke ließen sich 1.6 g (63%) **71** mit Sdp. 109°/0.1 Torr isolieren. IR (CCl₄): 1785 cm⁻¹. Zur Chloridbestimmung³⁰⁾ mußte 12 h unter Rückfluß gekocht werden: 100.75%.

c) *2-Butyl-2-phenylhexansäurechlorid (7i)*: Aus 18.2 g (73 mmol) **6i** erhielt man bei 25° mit 1.5 Moläquiv. Thionylchlorid 15.6 g (80%) **7i** mit Sdp. 111°/0.01 Torr. IR (CCl₄): 1788 cm⁻¹. Chloridtitration³⁰⁾: 102.5%.

6. Darstellung der Peroxycarbonsäureester **2**

a) *2,3-Dimethyl-2-phenylperoxybuttersäure-tert-butylester (2c)*: 2.1 g (10 mmol) **7c** wurden mit 15 mmol absol. *tert*-Butylhydroperoxid³¹⁾ und 15 mmol absol. Pyridin 3 h in 40 ml Methylchlorid bei 0° gerührt. Nach Neutralwaschen mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser bei 0° wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 0° abgezogen. Durch Chromatographie in Petroläther an neutralem Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. I) bei 0° isolierte man 480 mg (18%) **2c**. Führt man die Synthese durch langsames Eintropfen von **7c** zu einer Suspension der äquimolaren Menge des Natriumsalzes des *tert*-Butylhydroperoxids in Methylchlorid bei 0° durch, so isolierte man nach 3 h Reaktionszeit 1.16 g (43%) **2c**. Das IR-Spektrum (CCl₄) zeigte die Peroxyester-Carbonylbande bei 1762 cm⁻¹ und keine der für die OH- oder die Säurechloridgruppe typischen Absorptionen.

C₁₆H₂₄O₃ (264.4) Ber. C 72.66 H 9.11 O 18.18 Gef. C 73.09 H 9.26 O 17.86

b) *2-Butyl-2-phenylperoxyhexansäure-tert-butylester (2i)*: Aus 2.6 g (10 mmol) **7i** erhielt man durch Reaktion mit dem Natriumsalz des *tert*-Butylhydroperoxids 830 mg (38%) **2i**. IR (CCl₄): 1768 cm⁻¹.

C₂₀H₃₂O₃ (320.5) Ber. C 74.95 H 10.07 O 14.98 Gef. C 75.34 H 10.04 O 14.77

Der Versuch, das Säurechlorid **71** in gleicher Weise in den Peroxyester **21** zu überführen, mißlang.

7. Darstellung der Amine **8**

a) *(α,α-Dimethylbenzyl)amin (8a)*¹⁷⁾: 20.0 g (0.15 mol) α,α-Dimethylbenzylalkohol (**4a**) wurden in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem Gummi-

³⁰⁾ H. Roth und F. Zinneke, Methoden der organ. Chemie, (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. 2, S. 232, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

³¹⁾ C. Röchardt und R. Hecht, Chem. Ber. **98**, 2460 (1965).

ballon verschlossen war, in 180 ml Dibutyläther mit 0.37 mol KCN versetzt. Bei 25–50° tropfte man so langsam 45 ml 96proz. Schwefelsäure ein, daß keine Blausäure entwich. Nach 12 h Rühren bei 25° wurde auf 300 g zerstoßenes Eis gegossen, mit einem Überschuß Na₂CO₃-Lösung versetzt und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Die erhaltenen 14.9 g (63%) *N*-(α,α -Dimethylbenzyl)formamid mit Sdp. 105°/0.2 Torr wurden durch 30 min Kochen mit 2 Moläquiv. KOH in 250 ml Äthylenglykol verseift. Durch Versetzen mit Wasser, Ätherextraktion, Trocknen mit Natriumsulfat und Destillation in der Drehbandkolonne isolierte man 4.4 g Amin **8a** mit Sdp. 98°/11 Torr; Lit.³²⁾: Sdp. 103°/13 Torr (36%).

b) (*α -Isopropyl- α -methylbenzyl*)amin (**8c**): In gleicher Weise erhielt man aus 84.2 g (0.50 mol) Alkohol **4c** 58.7 g (60%) *N*-(α -Isopropyl- α -methylbenzyl)formamid und durch Verseifen 19.1 g (38%) Amin **8c** mit Sdp. 110°/17 Torr.

C₁₁H₁₇N (163.2) Ber. C 80.88 H 10.52 N 8.57 Gef. C 80.50 H 10.47 N 8.37

Da das NMR-Spektrum eine Isomerisierung nicht eindeutig ausschloß, wurde eine unabhängige Synthese durch Curtius-Abbau³³⁾ des Säurechlorids **7c** durchgeführt.

15.7 g (75 mmol) **7c** wurden in einer von Naegli³⁴⁾ beschriebenen Apparatur mit 40 ml wasserfreiem Xylol und 90 mmol mit Hydrazinhydrat aktiviertem Natriumazid vorsichtig auf 150° erhitzt, wobei ab 80° Gasentwicklung einsetzte. Als kein Stickstoff mehr frei gesetzt wurde (Ausb. 82%), wurde die kalte Lösung filtriert und mit 50 ml konz. Salzsäure in derselben Apparatur erhitzt, bis der Endwert der CO₂-Entwicklung (76%) erreicht war. Die erkaltete Lösung wurde mit Na₂CO₃-Lösung versetzt und mehrfach mit Äther extrahiert, die getrocknete organische Phase destilliert, zum Schluß in der Drehbandkolonne. Ausb. 5.6 g (46%) **8c** mit Sdp. 110°/17 Torr. IR- und NMR-Spektren entsprachen in jeder Hinsicht denen des oben erhaltenen Präparats.

c) (*α,α -Dibutylbenzyl*)amin (**8i**): Durch Ritter-Reaktion (s. unter **7a**) erhielt man aus 35.0 g (0.16 mol) Alkohol **4i** 22.3 g (57%) *N*-(α,α -Dibutylbenzyl)formamid, aus dem durch 12stdg. Verseifen 7.0 g Amin **8i** mit Sdp. 76°/0.1 Torr gewonnen wurden.

C₁₅H₂₅N (219.4) Ber. C 82.14 H 11.47 N 6.39 Gef. C 81.96 H 11.47 N 6.31

Zur Struktursicherung wurde **8i** auch durch Hofmann-Abbau aus **7i** dargestellt.

Eine Lösung von 13.3 g (50 mmol) **7i** in 100 ml absol. Dioxan wurde bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt, filtriert, mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid ausgezogen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand, der nach dem IR-Spektrum weder **6i** noch **7i** enthielt, direkt zu einer aus 4.8 g (60 mmol) Brom und 12 g (0.3 mol) NaOH in 200 ml Wasser bei 0° gewonnenen Hypobromitlösung langsam zugetropft. Nach 1 h bei 25° wurde 1 weitere h unter Rückfluß gekocht. Durch Ätherextraktion, Trocknen mit Natriumsulfat und Destillation erhielt man rohes (α,α -Dibutylbenzyl)isocyanat, das erst nach 3stdg. Kochen mit 60 ml halbkonz. Salzsäure verseift war. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man durch Drehbandkolonnen-Destillation 4.6 g (42%) **8i** (Sdp. 76°/0.1 Torr), dessen NMR- und IR-Spektren die Identität mit dem oben beschriebenen Präparat sicherten.

C₂₅H₂₅N (219.4) Ber. C 82.14 H 11.47 N 6.39 Gef. C 81.90 H 11.42 N 6.45

d) (*α,α -Diisopropylbenzyl*)amin (**8l**): Zu 4.8 g (0.2 mol) Natriumhydrid in 30 ml absol. THF wurden in 2 h 19.2 g (0.1 mol) Alkohol **4l** in 30 ml absol. THF getropft. Nach 12stdg.

³²⁾ G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys und D. L. Neff, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4878 (1959).

³³⁾ S. Beckmann, R. S. Schaber und R. Bamberger, Chem. Ber. **87**, 1001 (1954).

³⁴⁾ C. Naegli, L. Grüntuch und P. Lendorff, Helv. Chim. Acta **12**, 233 (1929).

Kochen unter Rückfluß gab man zu der eiskalten Lösung 26.5 g (0.25 mol) Bromcyan³⁵⁾ in 30 ml THF. Es wurde 30 min bei 25° gerührt, filtriert, das Solvens abrotiert und der Rückstand in einer 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 9.9 g (46%) (α,α -Diisopropylbenzyl)isocyanat mit Sdp. 106°/0.2 Torr; IR (Film): 2320 cm⁻¹.

Das Isocyanat erwies sich als sehr hydrolyse-resistent. 6.5 g (30 mmol) Isocyanat wurden 2 h mit 30 ml 30proz. Salzsäure zur Verseifung gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man durch Fraktionierung in der Drehbandkolonne 3.7 g (64%) Amin **81** mit Sdp. 117°/13 Torr.

C₁₃H₂₁N (191.3) Ber. C 81.60 H 11.32 N 7.33 Gef. C 81.43 H 11.48 N 7.17

Eine in allen spektroskopischen Eigenschaften identische Probe wurde in sehr schlechter Ausbeute durch Ritter-Reaktion aus **41** erhalten.

C₁₃H₂₁N (191.3) Gef. C 81.24 H 11.17 N 7.21

8. Darstellung der Azoverbindungen **1**¹⁶⁾

5 ml Jodpentafluorid und 18 ml absol. Pyridin wurden in 120 ml absol. Methylenchlorid gelöst und bei -10° mit 0.1 mol Amin **8** in 20 ml Methylenchlorid innerhalb 1 h langsam versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei 0° wurde Wasser zugegeben, bis zwei klare Phasen entstanden. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Eiswasser, 1 N HCl, 2 N NaHCO₃ und Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 0° eingeeengt. Die Azoverbindungen wurden durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. I) in Petroläther isoliert.

a) *1,1'-Dimethyl-1,1'-diphenylazoäthan (1a)* s. l. c.¹⁾.

b) *1,1'-Dibutyl-1,1'-diphenylazopentan (1i)*: Ausb. 17% hellgelbe Kristalle mit Schmp. 41.5°; das NMR-Spektrum entsprach dem von **8i** und **5i**; UV (Äthylbenzol): 390 nm; $\epsilon = 37$.

C₃₀H₄₆N₂ (434.6) Ber. C 82.90 H 10.68 N 6.37 Gef. C 82.97 H 10.92 N 6.07

c) *1,1'-Diisopropyl-2,2'-dimethyl-1,1'-diphenylazopropan (11)*: Ausb. 6% orangefarbenes Öl; UV (Äthylbenzol): 384 nm; $\epsilon = 42$.

C₂₂H₃₀N₂ (322.5) Ber. C 82.45 H 10.15 N 7.42 Gef. C 83.48 H 10.36 N 6.61

Ein unabhängig synthetisiertes reineres Präparat³⁶⁾ hatte gleiche spektroskopische Eigenschaften und den Schmp. 44°.

C₂₂H₃₀N₂ (322.5) Gef. C 82.28 H 10.19 N 7.46

d) *1,2,1',2'-Tetramethyl-1,1'-diphenylazopropan (1c)*: Ausb. 11% hellgelbe Kristalle mit Schmp. 36--40°, Lit.³⁷⁾: 40°.

9. Darstellung der Vergleichsproben für die Gaschromatographie

a) *5-Phenyl-4-nonen*: 25.0 g (0.11 mol) **4i** wurden mit 1.5 g 85proz. Phosphorsäure 1 h auf 80° erhitzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Die getrocknete organische Phase lieferte nach Drehbanddestillation 15 g (65%) 5-Phenyl-4-nonen. Sdp. 130--131°/13 Torr, Lit.³⁸⁾: Sdp. 117--121°/6 Torr.

b) *5-Phenylnonan* erhielt man aus dem Olefin durch Hydrierung über Pd/Aktivkohle in Äthanol in 73proz. Ausb. Sdp. 134°/13 Torr; Lit.³⁸⁾: Sdp. 124--127°/6 Torr.

³⁵⁾ Org. Syn. Coll. Bd. **2**, 150 (1943).

³⁶⁾ W. Duismann und C. Rüchardt, unveröffentl. Ergebnis.

³⁷⁾ P. D. Bartlett und J. M. McBride, Pure Appl. Chem. **15**, 89 (1967).

³⁸⁾ A. D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **63**, 41 (1948) [C. A. **43**, 260 (1949)].

c) *3-Methyl-2-phenyl-1-buten und -2-buten*: 16.4 g (0.10 mol) **4c** wurden, wie unter 9a) beschrieben, zu 12.0 g gaschromatographisch nicht trennbarem Olefingemisch dehydratisiert. Ausb. 82%; Sdp._{0.4} 48°.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.64 Gef. C 90.22 H 9.70

d) *2-Methyl-3-phenylbutan* erhielt man aus dem unter 9c) beschriebenen Olefingemisch durch Hydrierung mit Pd-Kohlekatalyse. Ausb. 69%; Sdp. 67°/13 Torr. NMR (CCl₄): τ 9.0–9.3 (zwei d, 6H), 8.7–8.9 (d, 3H), 8.0–8.5 (m, 1H), 7.3–7.8 (m, 1H), 2.9 (s, 5H).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.15 H 10.85 Gef. C 89.20 H 10.70

Analysen der Zerfallsprodukte

a) Thermolyse der Peroxysäureester **2c** und **2i**

Zur Thermolyse bei 50° wurden 0.2–0.4 M Peroxysäureesterlösungen in Äthylbenzol verwendet.

CO₂ wurde, wie früher beschrieben³⁹⁾, durch Adsorption an Natronasbest bestimmt, die restlichen aufgeführten Produkte wurden gaschromatographisch auf einer 2 m Säule (15% SE 30) unter Verwendung von Standardsubstanzen quantitativ ermittelt.

Die Abwesenheit der Carbonsäuren **6c** bzw. **6i** wurde ebenfalls gaschromatographisch (SE 30, 1% Silikongummi) festgestellt.

b) Thermolyse der Azoverbindung **1i**

1.2 g (2.8 mmol) **1i** erhitzte man in 80 ml Äthylbenzol 12 h auf 80°. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit 10% Wasser in Hexan als Solvens in 2 Fraktionen getrennt.

Frakt. 1: 580 mg (48%) eines Gemisches von 5-Phenylnonan und 5-Phenyl-4-nonen mit Sdp. 130°/15 Torr; GC-Vergleich.

Frakt. 2: 550 mg (46%) 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecan mit Schmp. 64° (aus Äthylbenzol); Lit.⁴⁰⁾: 63°.

Kinetische Messungen

Thermolyse der Peroxysäureester **2**

Die Messungen wurden wie bereits beschrieben³⁹⁾, mit und ohne Zusatz von Inhibitor, durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Tab. 6. Thermolysekonstanten der Azoalkane **1** in Äthylbenzol

	R	R'	T	Konz. (mol/l)	Wellen- länge der Messung nm	10 ⁵ k ₁ (s ⁻¹)
1i	Butyl	Butyl	50.0	0.030	390	5.05
1i	Butyl	Butyl	60.0	0.030	390	20.3
1i	Butyl	Butyl	70.0	0.030	390	62.4
11	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	50.0	0.033	384	6.24
11	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	60.0	0.033	384	24.9
11	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	70.0	0.033	384	77.7
1c	CH ₃	i-C ₃ H ₇	50.0	0.018	390	3.52

³⁹⁾ C. Rüchardt und H. J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

⁴⁰⁾ K. Ziegler und W. Desperade, Liebigs Ann. Chem. **567**, 123 (1950).

Thermolyse der Azoverbindungen I

Die Durchführung der Messungen wird an einem Beispiel beschrieben: 130 mg (0.3 mmol) Azoverbindung **1i** wurden in 10 ml absol. entgastem Äthylbenzol gelöst (Konz. 0.03 mol/l) und in einer 1-cm-Quarzküvette im thermostatisierten Küvettenhalter (50–70°, jeweils $\pm 0.2^\circ$) des Spektralphotometers Leitz-Unicam SP 800 A, das auf 390 nm fixiert war, erwärmt. Die Extinktion wurde über 24 h automatisch registriert. Durch Auftragen von $\log E_0 - E_\infty / E - E_\infty$ gegen die Zeit erhielt man eine Gerade, aus deren Steigung k ermittelt wurde. Aktivierungsparameter wurden mit dem Rechenprogramm ARHEY berechnet.

[402/72]