

Organische Peroxide, XXI<sup>1)</sup>

## Zum Käfigeffekt bei der Peresterfragmentierung<sup>2)</sup>

Christoph Rüdhardt\*<sup>3)</sup> und Manfred Grundmeier

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

Eingegangen am 20. Januar 1975

Die Ausbeute an substituierten Benzyl-*tert*-butyläthern **3a–i**, den Produkten der Käfigrekombination bei der Thermolyse substituerter Phenylperessigsäure-*tert*-butylester **1a–i** in *n*-Octan wird durch Substituenten in *o*- und *p*-Stellung nur geringfügig beeinflusst. Bei Solvensvariation steigt die Ausbeute an **3** mit der Viskosität des Solvens, aber weitgehend unabhängig von dessen Natur entsprechend den von *Noyes* und *Koenig* abgeleiteten Beziehungen an. Auch bei der Thermolyse der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester **4a–f** ändert sich der Anteil der Käfigrekombination kaum. Die Perester **4b–e** zerfallen konkurrierend homolytisch und heterolytisch. Der Anteil der beiden Zerfallswege ließ sich durch kinetische Radikalabfangversuche und quantitative Produktanalysen bestimmen. Elektronische und sterische Effekte haben in den untersuchten Beispielen keinen wesentlichen Einfluß auf die Radikalrekombinationsrate.

Organic Peroxides, XXI<sup>1)</sup>

## The Cage Effect in Homolytic Perester Fragmentations<sup>2)</sup>

The yields of substituted benzyl *tert*-butyl ethers **3a–i** obtained as products of cage recombination in the thermolysis of substituted *tert*-butyl phenylperacetates **1a–i** in *n*-octane depend only little on the substitution pattern of the phenyl ring. The influence of solvent variation on the yields of **3** is determined mainly by solvent viscosity according to the equations of *Noyes* and *Koenig*, and only to a minor degree by the nature of the solvent. The proportion of cage recombination in the homolytic fragmentation of *tert*-alkyl phenylperacetates **4a–f** is also quite independent of the *tert*-alkyl group. The peresters **4b–e** decompose competitively in homolytic and heterolytic fashion. Therefore radical counting experiments and quantitative product analyses were required for obtaining a quantitative estimate of the cage effect. The rate of cage recombination of *tert*-alkoxy-benzyl radical pairs proved to be quite independent of steric and electronic effects.

Zu den schnellsten Reaktionen organischer Radikale zählt ihre Dimerisierung, deren Geschwindigkeit in Lösung oft durch die Geschwindigkeit der Diffusion gesteuert wird<sup>4,5)</sup>. Während in neuerer Zeit absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zweier Radikale miteinander in größerer Zahl bekannt wurden<sup>4,5)</sup>, diskutierte man den Einfluß der Struktur auf die Dimerisierung lange ausschließlich anhand der Konkurrenz von

<sup>1)</sup> XX. Mittel.: H. Langhals und C. Rüdhardt, Chem. Ber. 108, 2156 (1975).

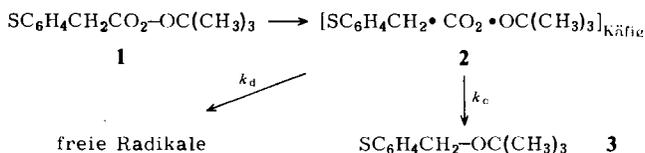
<sup>2)</sup> Aus der Dissertation M. Grundmeier, Univ. Münster 1972.

<sup>3)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

<sup>4)</sup> K. U. Ingold in J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. 1, S. 37, J. Wiley, New York 1973.

<sup>5)</sup> M. J. Gibian und R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973).

Disproportionierung und Dimerisierung<sup>5)</sup> sowie des Käfig-Effektes<sup>5, 6)</sup>. Letzterer bietet vor allem die Möglichkeit, gezielt die Dimerisierung von zwei unterschiedlichen Radikalen zu studieren, wenn ein Radikalbildner gewählt wird, bei dessen Thermolyse oder Photolyse zwei verschiedene Radikale R<sup>•</sup> und R'<sup>•</sup> entstehen. Uns interessierte in diesem Zusammenhang besonders die Frage, welchen Einfluß elektronische und sterische Substituenteneffekte auf die Dimerisierungsgeschwindigkeit zweier Radikale haben, deren Schlüsselatome sich in ihrer Elektronegativität stark unterscheiden. Als erste Modellreaktion wählten wir die Thermolyse substituierter Phenylperessigsäure-*tert*-butylester **1**, da das dabei entstehende Radikalpaar **2** als Käfigreaktion zwar dimerisieren, aber nicht disproportionieren kann.



Durch verschiedene kinetische Untersuchungen ist gut belegt, daß das Radikalpaar **2** aus **1** direkt durch homolytische Fragmentierung entsteht und nicht durch einen zwei-stufigen Zerfall<sup>7-12)</sup>. Es ist also das primär entstehende Radikalpaar und wird nicht erst durch Decarboxylierung eines Acyloxy-Alkoxy-Radikalpaares gebildet. Der Anteil an Käfigrekombination ist in diesem Beispiel besonders einfach durch die Ausbeute von **3** zu bestimmen.

Unsere Ergebnisse ergänzen die in den letzten Jahren in den Arbeitsgruppen von Kochi<sup>13)</sup>, Neuman<sup>10)</sup>, Lorand<sup>14)</sup>, Pryor<sup>8, 15)</sup> und Koenig<sup>6, 9)</sup> publizierten Resultate über den Käfig-Effekt bei der Photolyse und Thermolyse von Perestern. Auf diese Arbeiten wird bei der Diskussion der eigenen Ergebnisse eingegangen.

Zur Bestimmung des Anteils der Käfigrekombination an der Gesamtreaktion bedienten wir uns zweier Methoden. Bei einer wurde die Ausbeute an Äther **3** quantitativ gaschromatographisch bestimmt. Um die Ergebnisse nicht durch Nebenreaktionen zu verfälschen, wurden die Ausbeuten auf die entstandene Menge CO<sub>2</sub> bezogen. Bei dem anderen Verfahren wurde die Kinetik des Peresterzerfalls durch quantitative Bestimmung der Abnahme der Carbonylbande im IR-Spektrum gemessen<sup>7)</sup> und mit der unabhängig, unter sonst gleichen Bedingungen, durch Radikalabfangversuche bestimmten Radikalbildungsgeschwindigkeit<sup>7)</sup> verglichen. Aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten läßt sich der Anteil der Käfigrekombination errechnen, sofern andere Nebenreaktionen ausgeschlossen sind.

<sup>6)</sup> T. Koenig und H. Fischer in l. c.<sup>4)</sup>, S. 157.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1753 (1960). — <sup>7b)</sup> C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **100**, 654 (1967). — <sup>7c)</sup> C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

<sup>8)</sup> W. A. Pryor und H. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5403 (1970).

<sup>9)</sup> T. Koenig in l. c.<sup>4)</sup>, S. 113.

<sup>10)</sup> R. C. Neuman und J. V. Behar, J. Org. Chem. **36**, 657 (1971); R. C. Neuman, Accounts Chem. Res. **5**, 381 (1972); R. C. Neuman und R. P. Pankratz, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8372 (1973).

<sup>11)</sup> J. Owens und T. Koenig, J. Org. Chem. **39**, 3153 (1974).

<sup>12)</sup> J. P. Engstrom und J. C. DuBose, J. Org. Chem. **38**, 3817 (1973).

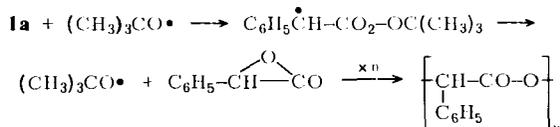
<sup>13)</sup> R. A. Sheldon und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5175 (1970).

<sup>14)</sup> J. P. Lorand und R. W. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2874 (1974).

<sup>15)</sup> W. A. Pryor, E. H. Morkved und H. T. Bickley, J. Org. Chem. **37**, 1999 (1972).

### Substituierte Phenylperessigsäure-*tert*-butylester 1a—i

Als erstes wurde die Thermolyse des Phenylperessigsäure-*tert*-butylesters (**1a**) in einer Reihe von *n*-Alkanen als Solvens untersucht, um den Einfluß der Viskosität auf die Ausbeute an Äther **3a** zu bestimmen. In allen Lösungsmitteln wurden nur etwa 75% CO<sub>2</sub> entwickelt und im Laufe der Reaktion fiel ein harziger Niederschlag aus, aus dem nach Hydrolyse Mandelsäure isoliert werden konnte. Die Thermolysereaktion ist in Paraffinkohlenwasserstoffen offenbar von induziertem Zerfall<sup>16)</sup> unter Bildung des Polyesters der Mandelsäure begleitet, wie es von *Bartlett* und *Gortler*<sup>16)</sup> erstmals bei der Thermolyse des Isobuttersäure-*tert*-butylesters beschrieben wurde.



Um diese Komplikation zu vermeiden, wurden alle weiteren Thermolysen mit Zusatz von mindestens 1 Moläquiv. 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor vorgenommen. Unter diesen Bedingungen erhielt man aus **1a** stets mehr als 95% CO<sub>2</sub> (s. Tab. 1) und keinen

Tab. 1. Ausbeuten an *tert*-Butyläthern R-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **3** bei der Thermolyse von 0,4 mol/Liter Peroxysäureester RCO<sub>2</sub>-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **1** in *n*-Alkanen bei 80,0°C unter Zusatz von 1 Moläquiv. 2,6-Di-*tert*-butylphenol

Nr.	R	Solvens	% CO <sub>2</sub>	Ausb. <b>3</b>		1/F	η (80°C)
				mol/mol 1	mol/mol CO <sub>2</sub>		
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	95.9	0.192	0.200	5.21	0.3004
		<i>n</i> -Decan	—	0.246	—	4.07	0.4476
		<i>n</i> -Dodecan	—	0.268	—	3.74	0.6398
		<i>n</i> -Tetradecan	—	0.308	—	3.25	0.8798
		<i>n</i> -Hexadecan	—	0.327	—	3.06	1.166
		<i>n</i> -Eicosan	—	0.356	—	2.81	1.900
<b>1b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	96.1	0.192	0.200	—	—
<b>1c</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	97.1	0.220	0.214	—	—
<b>1d</b>	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	95.9	0.163	0.170	—	—
<b>1e</b>	2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	98.4	0.201	0.204	—	—
<b>1f</b>	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	96.0	0.156	0.163	6.42	0.3004
		<i>n</i> -Eicosan	—	0.288	—	3.47	1.900
<b>1g</b>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	97.1	0.223	0.230	4.48	0.3004
		<i>n</i> -Dodecan	—	0.293	—	3.42	0.6398
		<i>n</i> -Eicosan	—	0.381	—	2.62	1.900
<b>1h</b>	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	96.1	0.222	0.230	4.50	0.3004
		<i>n</i> -Dodecan	—	0.299	—	3.34	0.6398
		<i>n</i> -Eicosan	—	0.404	—	2.48	1.900
<b>1i</b>	4- <i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -Octan	98.7	0.193	0.196	—	—

<sup>16)</sup> P. D. Bartlett und L. Gortler, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1864 (1963); C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1861 (1966); A. M. Hucek, J. T. Barbas und J. E. Leffler, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4698 (1973).

Polyester. Die Abhängigkeit der Ausbeute an *tert*-Butyläthern **3a, f, g, h** von der Viskosität des Solvens zeigen die Ergebnisse in Tab. 1.

Definiert man  $k_c$  als Geschwindigkeitskonstante der Rekombination und  $k_d$  als die der Trennung des Radikalpaares **2** durch Diffusion, so erhält man für das Verhältnis  $F$ , welches die Ausbeute an Produkt der Käfigrekombination zur Gesamtausbeute in Beziehung setzt, die Gleichung<sup>6)</sup>

$$F = \frac{k_c}{k_c + k_d}$$

Wie beeinflusst die Viskosität  $k_d$ ? Eine theoretische Behandlung des Käfigeffektes durch *Koenig*<sup>6,9)</sup> fordert, daß  $1/F$  proportional zur Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten ist und damit auch zur Wurzel aus der reziproken Viskosität, während das Modell von *Noyes*<sup>17)</sup> Proportionalität zur reziproken Viskosität erwarten läßt. Die graphische Auftragung von  $1/F$  gegen  $1/\eta$  (**1a, f–i**) in Abb. 1 zeigt, daß die Beziehung von *Noyes* erfüllt

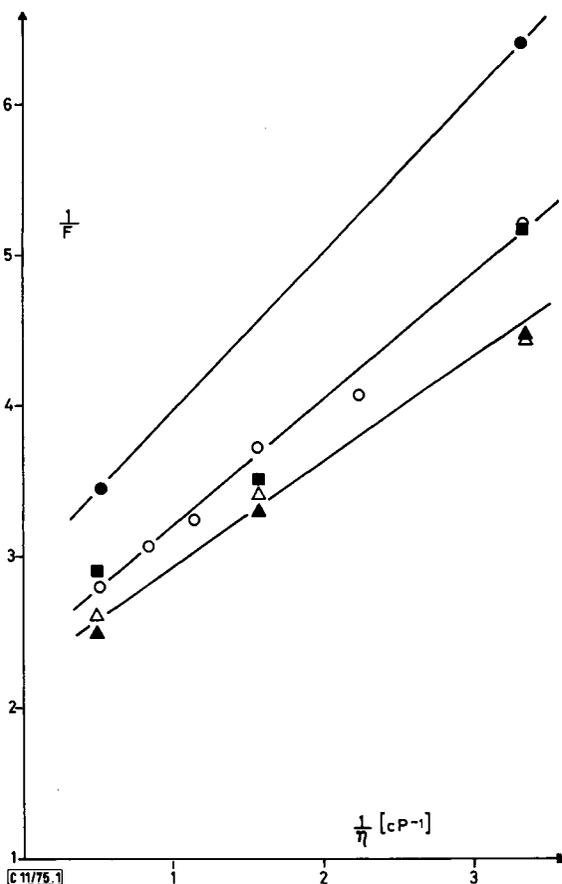


Abb. 1. Der Einfluß der Solvensviskosität  $\eta$  auf die Käfigrekombination bei der Thermolyse subst. Phenylperessigsäure-*tert*-butylester **1**

○ **1a**, ● **1f**, △ **1g**, ▲ **1h**, ■ **1i**

<sup>17)</sup> R. M. Noyes, Progr. Reaction Kinetics **1**, 129 (1961).

ist. Die Auftragung von  $1/F$  gegen  $1/\sqrt{\eta}$  führt zu einer ähnlich guten linearen Beziehung, so daß die Modelle von *Koenig* und *Noyes* in diesen Beispielen gleichwertig sind.

Die Ergebnisse von Tab. 1 zeigen weiter, daß *p*-Substituenten das Ausmaß der Käfigrekombination nur geringfügig verändern, wobei die elektronenliefernde *p*-Methoxygruppe die Ausbeute an **3** erhöht. Dies ist vermutlich durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffatoms im Rekombinationspartner, dem *tert*-Butyloxyradikal, verursacht.

*Lorand* und Mitarb.<sup>14)</sup> hatten bei der Thermolyse der *p*-Nitro- und *p*-Methoxy-phenylperessigsäure-*tert*-butylester in Cumol die gleiche Ausbeute an *tert*-Butylalkohol und Aceton erhalten und daraus auf einen gleichen Anteil Käfigrekombination bei den beiden Thermolysereaktionen geschlossen. Dieses zwar sehr indirekt abgeleitete Ergebnis ist umso merkwürdiger, als angenommen wird, daß der *p*-Nitrophenylperessigsäure-*tert*-butylester konkurrierend durch Einbindungsspaltung und Fragmentierung zerfällt<sup>8, 11)</sup>.

*R. C. Neuman* und Mitarb.<sup>10)</sup> hatten andererseits beim Studium der Druckabhängigkeit der Thermolyse subst. Phenylperessigsäure-*tert*-butylester **1** in Cumol ein schwaches Absinken der Ausbeute an **3** in folgender Reihe festgestellt:  $S = H > p\text{-CH}_3\text{O} = p\text{-CH}_3 > p\text{-Cl} = m\text{-Cl}$ .

Es ist auffallend, daß selbst *o*-Methyl- und *o*-Chlorsubstitution, auch wenn sie in 2- und 6-Stellung gleichzeitig vorgenommen wird, die Ausbeute an **3** nur wenig verändert. Der beobachtete Effekt läßt sich allein durch die bei *p*-Substitution festgestellte elektronische Substituentenwirkung deuten, ohne daß ein sterischer Effekt feststellbar ist. Auch der Einfluß der Änderung der Solvensviskosität auf den Käfigeffekt bleibt durch Substituenten ziemlich unverändert (s. Abb. 1 und Tab. 1). Dieses Ergebnis war nicht erwartet, da nach der Theorie von *Noyes*<sup>6, 17)</sup> sowohl die Masse als auch die Größe der Radikale den Anteil an Käfigrekombination beeinflussen können und da *Lorand*<sup>14)</sup> sterische Effekte zur Interpretation der Käfigrekombination beim Peresterzerfall diskutierte. Um die Wirkung der Radikalgröße auf die Käfigrekombination weiter zu prüfen, wurde die Ausbeute an **3** bei der Thermolyse des *m*-Phenyl- (**1h**) und *p*-*n*-Dodecyl-phenylperessigsäure-*tert*-butylester (**1i**) in Octan bei 80°C bestimmt (s. Tab. 1). Trotz der Größe der Substituenten lieferten die beiden substituierten Phenylperessigsäureester mit 23% und 19.6% normale Ausbeuten an **3**.

## Spezifische Lösungsmittelleffekte

Um zu prüfen, inwieweit die Käfigrekombination beim Peresterzerfall durch spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Radikalpaar und dem Solvens beeinflusst wird, untersuchten wir die Frage, ob der Solvens-Einfluß auf die Käfigrekombination nur von der Viskosität bestimmt wird oder auch von der Polarität oder einer anderen Eigenschaft des Lösungsmittels, wie es gelegentlich vermutet wurde. Es wurde daher die Ausbeute an **3** bei der Thermolyse von *p*-Chlor- (**1b**) und *p*-Methoxy-phenylperessigsäure-*tert*-butylester (**1c**) in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Zur Unterbindung des induzierten Zerfalls wurde wieder 2,6-Di-*tert*-butylphenol zugesetzt. Tab. 2 und Abb. 2 enthalten die Resultate.

In den polaren Solventien bleibt die CO<sub>2</sub>-Ausbeute, besonders beim *p*-Chlor-phenylperessigsäure-*tert*-butylester (**1b**) stark hinter 100% zurück. Wir vermuten, daß eine Konkurrenz zwischen homolytischer Fragmentierung der Perester und heterolytischem *Criegee*-Zerfall<sup>7c)</sup> eintritt, wie es früher bei den Phenylperessigsäureestern des 9-Decalyl-

Tab. 2. Ausbeute an R-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei der Thermolyse des 4-Chlor- (1b) und 4-Methoxy-phenylperessigsäure-*tert*-butylesters (1c) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 80°C unter Zusatz von 1 Moläquiv. 2,6-Di-*tert*-butylphenol

R	Solvens	Ausb. an 3		CO <sub>2</sub> in mol/mol 1	η [cP]
		mol/mol 1	mol/mol CO <sub>2</sub>		
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Octan	0.183	0.191	0.961	0.3004
	Cyclohexen	0.193	0.197	0.980	0.3265
	2-Propanol	0.119	0.221	0.539	0.5274
	Anisol	0.245	0.252	0.972	0.5284
	Propylencarbonat	0.202	0.286	0.707	1.218
	HMPT	0.057	0.238	0.239	1.384
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Octan	0.214	0.219	0.977	0.3004
	Cyclohexen	0.224	0.232	0.962	0.3265
	2-Propanol	0.144	0.263	0.547	0.5274
	Anisol	0.291	0.304	0.956	0.5284
	Propylencarbonat	0.240	0.339	0.738	1.218
	HMPT	0.323	0.370	0.628	1.384

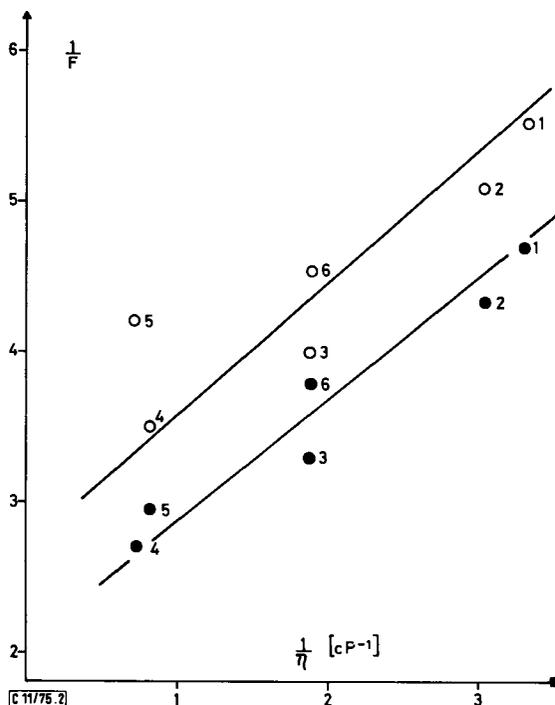
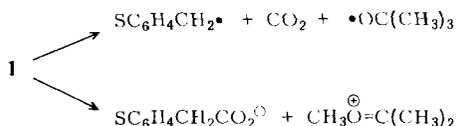


Abb. 2. Abhängigkeit der Käfigkombination bei der Thermolyse von 1b ○ und 1c ● von der Solvensviskosität (Daten von Tab. 2); 1 = n-Octan, 2 = Cyclohexen, 3 = 2-Propanol, 4 = Anisol, 5 = Propylencarbonat, 6 = Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

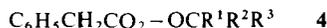


hydroperoxids festgestellt worden war<sup>18)</sup>. Je stärker die dem Perester zugrundeliegende Säure und je polarer das Solvens, umso stärker tritt die Heterolyse in den Vordergrund<sup>7c, 18)</sup>. Deshalb wurden die Ätherausbeuten in Tab. 2 auf den durch die CO<sub>2</sub>-Bildung charakterisierten homolytischen Teil der Reaktion bezogen. Die Beziehung zwischen der Ätherausbeute und der Viskosität des Solvens in Abb. 2 zeigt, daß trotz der Verwendung sehr unterschiedlicher Lösungsmittel noch eine recht gute lineare Korrelation besteht. Für den Käfigeffekt ist demnach die Viskosität die entscheidende Solvenseigenschaft. Legt man einer Korrelation in Abb. 2 jedoch nur die relativ unpolaren Lösungsmittel n-Octan, Cyclohexen und Anisol zugrunde, so erkennt man, daß die Punkte der polareren Lösungsmittel Propylencarbonat, HMPT und 2-Propanol stärker von dieser Standardbeziehung abweichen: Der Anteil an Käfigrekombination ist vergleichsweise kleiner als in unpolaren Lösungsmitteln. Dies könnte durch spezifische Solvation der *tert*-Butyloxyradikale in diesen Lösungsmitteln verursacht sein.

Die starke Abweichung der Ausbeute an *p*-Chlorbenzyl-*tert*-butyläther (**3b**) in HMPT in Abb. 2 kann einerseits durch den geringen Anteil an Homolyse in diesem Solvens und den dadurch stark vergrößerten Meßfehler, andererseits durch einen konkurrierenden basenkatalysierten Zerfall<sup>18)</sup> verursacht sein.

### Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester

Nach der Variation im Säureteil der Persäure-*tert*-butylester **1** sollte auch der Einfluß der Strukturvariation im Hydroperoxidteil der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester **4** auf die Käfigrekombination erfaßt werden. Da das Spektrum der Produkte (s. u.) durch Konkurrenz- und Folgereaktionen komplizierter ist als in den oben beschriebenen Beispielen, mußte zur Bestimmung des Anteils der Käfigrekombination auch eine kinetische Analyse der Thermolysereaktionen durchgeführt werden.



Hierzu wurde der thermische Zerfall der Persäureester **4a–f** bei 80 °C in n-Octan unter Zusatz von 1 Moläquivalent 2,6-Di-*tert*-butylphenol durch IR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung<sup>7)</sup> von **4** anhand der Perester-Carbonylbande kinetisch verfolgt. Tab. 3 gibt die Zerfallskonstanten erster Ordnung  $k_{\text{IR}}$  wieder. Da diese Zerfallskonstanten keine Aussagen darüber gestatten, ob die homolytische Fragmentierung von Ionenzerfall oder anderen Nebenreaktionen begleitet ist und welcher Anteil an freien Radikalen bei der Thermolyse entsteht, benutzten wir eine zweite kinetische Methode, die es gestattet, die Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale aus den Initiatoren **4** zu messen. Setzt man der Zerfallslösung der Persäureester **4** 1–5 Mol-% eines stabilen gefärbten Radikals zu, so läßt sich aus der Abnahme der Konzentration dieses Radikals

<sup>18)</sup> C. Rüdhardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

die Bildungsgeschwindigkeit freier, abfangbarer Radikale messen<sup>7a, 18)</sup> (s. Tab. 3). Wir bedienen uns hierfür des Koelsch-Radikals  $\alpha, \gamma$ -Bis(diphenyl)- $\beta$ -phenylallyl<sup>19)</sup>.

Tab. 3. Zerfallskonstanten der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester  $C_6H_5CH_2CO_2-OR$  **4** bei 80°C in n-Octan

a)  $k_{IR}$ : IR-spektroskopisch bestimmt unter Zusatz von 1 Moläquiv. 2,6-Di-*tert*-butylphenol  
b)  $k_{Rad}$ : Radikalbildungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Koelsch-Radikal bestimmt<sup>7a, 18, 19)</sup>

R		$10^4 k_{IR}^{a)}$ s <sup>-1</sup>	$10^4 k_{Rad}^{a)}$ s <sup>-1</sup>	$k_{Rad}/k_{IR}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	<b>4a</b>	0.501	0.347	0.695
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-	<b>4b</b>	0.67	1.03	0.616
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	<b>4c</b>	0.85	0.63	0.741
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	<b>4d</b>	1.70	0.85	0.501
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	<b>4e</b>	1.57	0.77	0.492
BrCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C- <sup>b)</sup>	<b>4f</b>	1.10	0.82	0.744

a) Mittelwerte aus 2 Messungen.

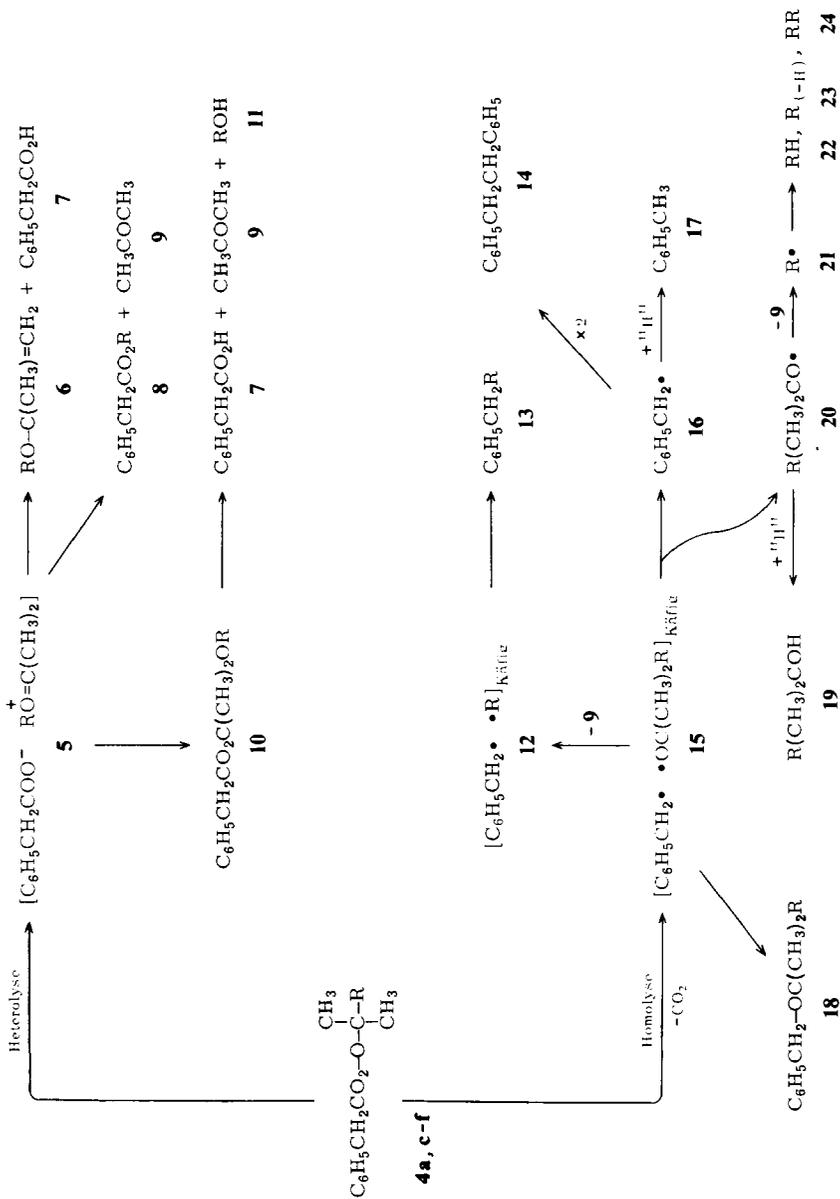
b) Bei 70°C.

Die Differenz zwischen den IR-spektroskopisch gemessenen Zerfallskonstanten von **4** und den durch Radikalabfangversuche gemessenen Radikalbildungsgeschwindigkeiten, in Tab. 3 durch  $k_{Rad}/k_{IR}$  ausgedrückt, kommt durch begleitenden Ionenzerfall einerseits und durch den Käfigeffekt andererseits zustande. Die Bestimmung der Produkte gestattet hierüber eine Aussage. Daher wurde eine quantitative Analyse der bei der Thermolyse der Persäureester **4** in n-Octan bei 80°C unter Zusatz von 1 Moläquivalent 2,6-Di-*tert*-butylphenol gebildeten Produkte durchgeführt. CO<sub>2</sub> wurde durch Absorption an Natronkalk, Phenylessigsäure **7** durch Titration bestimmt. Die weiteren gasförmigen Produkte analysierte man volumetrisch, die restlichen Verbindungen der Tab. 4 quantitativ gaschromatographisch. Nicht bestimmt wurden Produkte, an deren Bildung 2,6-Di-*tert*-butylphenol beteiligt ist. Die Ausbeuten finden sich in Tab. 4, der Zerfallsweg der Persäureester **4** ist im Formelschema S. 2456 dargestellt.

Es sind demnach zwei entscheidende Reaktionsverzweigungen festzustellen. Einmal die Konkurrenz von Heterolyse zu **5** und Homolyse zu **15**, zum zweiten die Reaktionen im Solvenskäfig zu **18** und **12** bzw. **13** neben der Trennung der Radikalpaare **15** zu freien Radikalen **16** und **20**.

Aus Tab. 4 ist der Anteil der Heterolyse besonders klar durch das Defizit an CO<sub>2</sub> wie auch anhand der Ausbeuten der Verbindungen **7**, **8**, **11** und **6e** zu erkennen. Er steigt, wie aufgrund der bekannten Wanderungstendenzen bei der *Criegee*- und *Baeyer-Villiger*-Umlagerung zu erwarten<sup>7c, 18)</sup>, in der Reihe **4d** > **4e** > **4b** > **4c**. In Beispiel **4b** wird die Ionisation zusätzlich durch die größeren stationären Äthylgruppen begünstigt. Die Reaktionen im Solvenskäfig **15** bzw. **12** lassen sich durch die Ausbeuten an **18** und **13** von den Reaktionen der freien Radikale **16** und **20** unterscheiden.

<sup>19)</sup> R. C. Lamb, J. G. Pacifici und P. W. Ayers, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3928 (1965).



Tab. 4. Produktanalyse bei der 80 °C-Thermolyse der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester  $C_6H_5CH_2CO_2 - OCR^1R^2R^3$  **4a** – fin n-Octan mit Zusatz von 1 Moläquiv. 2,6-Di-*tert*-butylphenol: Ausbeute in mol/mol Perester

	$R^1 =$	$CH_3$	$C_2H_5$	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$
	$R^2 =$	$CH_3$	$C_2H_5$	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$
	$R^3 =$	$CH_3$	$C_2H_5$	<i>i</i> - $C_3H_7$	<i>t</i> - $C_4H_9$	$C_6H_5$	$CH_2Br$
		<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>	<b>4e<sup>a)</sup></b>	<b>4f</b>
$CO_2$		0.956	0.823	0.898	0.535	0.665	0.975
$R^1R^2R^3COH$	<b>19</b>	0.760	0.163	0.090	0	0.540	
$C_6H_5CH_3$	<b>17</b>	0.115	0.109	0.110	0.076	0.086	
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	<b>14</b>	0.010	0	0.010	0	0	
$R^1R^2C=O$	<b>9</b>	0	0.623	0.756	0.942	0	
$C_6H_5CH_2 - R^3$	<b>13</b>	0	0	0.049	0.034	0	
$R^3H$	<b>22</b>		0.351	0.495	0.327	0	
$R^3_{(-H)}$	<b>23</b>		0.021	0.030	0.032		
$C_6H_5CH_2 - OCR^1R^2R^3$	<b>18</b>	0.192	0.165	0.143	0.027	0.148	0.206
$C_6H_5CH_2CO_2H$	<b>7</b>		0.079	0.027	0.246	0.265	
$R^3OH$	<b>11</b>	0	0.048	0.010	0.229	0	
$C_6H_5CH_2CO_2R^3$	<b>8</b>		0.023	0.010	0.107	0	

<sup>a)</sup> Als weiteres Produkt wurden 0.302 mol Isopropenylphenyläther (**6e**) pro mol **4e** bestimmt. Analoge Enoläther wurden in keinem weiteren Beispiel festgestellt.

Zur Bearbeitung der eingangs gestellten Frage nach dem Einfluß der Struktur auf die Käfigrekombination ist es notwendig zu prüfen, ob die durch die kinetischen Experimente festgestellte Reaktionsverzweigung (s. Tab. 3) mit den präparativen Ergebnissen der Tab. 4 nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ übereinstimmt. Der Vergleich wird in Tab. 5 geführt.

Tab. 5. Bestimmung der Konkurrenz von Homolyse und Heterolyse bei der Thermolyse der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester **4**

	(1) <sup>a)</sup> $k_{Rad}/k_{IR}$	(2) <sup>b)</sup> <b>18 + 13</b> mol/mol <b>4</b>	Homolyse (3) = (1) + (2) Radikalausb. mol/mol <b>4</b>	(4) <sup>b)</sup> $CO_2$ mol/mol <b>4</b>	(5) = $\frac{(3)}{(4)}$	Heterolyse <sup>b)</sup> (6) <b>8 + 7</b> mol/mol <b>4</b>
<b>4a</b>	0.695	0.192	0.887	0.959	0.93	0
<b>4b</b>	0.616	0.165	0.781	0.821	0.95	0.102
<b>4c</b>	0.741	0.191	0.932	0.898	1.03	0.037
<b>4d</b>	0.501	0.061	0.562	0.535	1.05	0.353
<b>4e</b>	0.492	0.148	0.640	0.665	0.97	0.302 <sup>c)</sup>
<b>4f</b>	0.744	0.206	0.950	0.975	0.97	0

<sup>a)</sup> Aus Tab. 3.

<sup>b)</sup> Aus Tab. 4.

<sup>c)</sup> Ausb. an **6e**.

Der homolytische Anteil der Zerfallsreaktion ist durch die Summe des kinetisch erfaßten Anteils gebildeter freier Radikale und der Ausbeute an Produkten der Käfigrekombination **13** und **18** analysierbar. Die in Spalte (3) der Tab. 5 angegebenen Zahlen hierfür stimmen gut mit den  $CO_2$ -Ausbeuten in Spalte (4) überein, die ebenfalls für den homoly-

tischen Teil des Zerfalls charakteristisch sind. Durch Addition des heterolytischen Teils der Reaktion aus Spalte (6), der durch die Produkte **8** und **7** charakterisiert ist, zeigt sich, daß auf diese Weise in allen Beispielen etwa 90% oder mehr der Reaktion erfaßt werden.

Diese Analyse der Zerfallsreaktion der Perester **4** gestattet nun die Diskussion des Einflusses der Strukturvariation in **4** auf die Käfigrekombination. In Tab. 6 sind daher die Ausbeuten der Produkte der Käfigrekombination auf die den Radikalanteil der Zerfallsreaktion charakterisierenden Ausbeuten an CO<sub>2</sub> bezogen worden.

Tab. 6. Ausbeuten an Produkten der Käfigrekombination **13** und **18** bei der Thermolyse der Phenylperessigsäure-*tert*-alkylester C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> **4** in *n*-Octan bei 80°C unter Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>	<b>4e</b>	<b>4f</b>
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Br
<b>13</b> + <b>18</b> mol/mol CO <sub>2</sub>	0.200	0.200	0.213	0.116	0.223	0.211

Es zeigt sich, daß der Anteil der Käfigrekombination bei allen Persäureestern **4** mit Ausnahme von **4d** praktisch gleich groß ist. Die Variation der Größe der Gruppen R<sup>1</sup>–R<sup>3</sup> beeinflußt die Rekombinationsrate also höchstens im Extremfall des Phenylperessigsäure-pentamethyläthylesters **4d**. Weder der elektronenanziehende Effekt des Broms in **4f** noch die Größe des Bromatoms haben eine signifikante Wirkung auf die Käfigrekombination.

Der vergleichsweise geringe Anteil an Käfigrekombination bei der Thermolyse des Persäureesters **4d** läßt sich nicht nur durch einen sterischen Effekt auf die Rekombinationsgeschwindigkeit im Solvenskäfig deuten. In diesem Beispiel geht ein besonders hoher Teil der primär gebildeten Radikalpaare **15** durch den ausgeprägt schnellen Zerfall des zugrundeliegenden Pentamethyläthoxyradikals **20d** in Aceton und das Radikalpaar **12** (R = *tert*-Butyl) über. Dessen Rekombinationsanteil ist natürlich nicht mehr streng vergleichbar. Einmal kann sich vermutlich auch ein Teil der Radikalpaare **12** durch Diffusion in freie Radikale trennen. Zum andern besteht in **12** die Möglichkeit der nicht erfaßten Disproportionierung. Die Rekombination wird außerdem durch das im Solvenskäfig anwesende Acetonmolekül zusätzlich behindert<sup>6)</sup>.



Sterische Effekte auf die Käfigrekombination lassen sich aus den Ergebnissen der Thermolyse der Perester **4** demnach nicht erkennen.

Wir danken dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Den Chemischen Werken Hüls, insbesondere Herrn Dr. Salzer, danken wir für die Ausführung zahlreicher Analysen.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian NMR-Geräte A 56/60 und T 60. IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 421. Gaschromatographie: Perkin-Elmer Fraktometer F 20 mit FID und Varian-Aerograph Integratoren Modell 476. Präparative Gaschromatographie: Perkin-Elmer Fraktometer F 21.

### Synthese der Persäureester 1 und 4

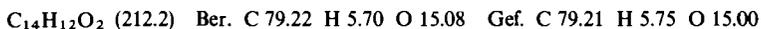
Die substituierten Phenylperessigsäureester **1a** – **c**<sup>7a, 20)</sup> wurden dargestellt wie in der Literatur beschrieben. Zur Präparierung der anderen Persäureester dienten die entsprechenden Säurechloride.

#### Darstellung der Säurechloride

*o*-Chlor-<sup>21)</sup>, *o*-Methyl-<sup>22)</sup> und 2,4,6-Trimethylphenylacetylchlorid<sup>23)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

**2,6-Dichlorphenylacetylchlorid**: Aus 392 g (2.00 mol) 2,6-Dichlorbenzylchlorid (Schmp. 37 – 38 °C) und 123 g (2.50 mol) trockenem Natriumcyanid erhielt man nach üblichem Verfahren<sup>24)</sup> 305 g (82 %) 2,6-Dichlorbenzylcyanid mit Sdp. 109 – 110 °C/0.4 Torr und Schmp. 75 – 76 °C. 115.4 g (0.62 mol) des Nitrils wurden mit Schwefelsäure zu 105 g (83 %) 2,6-Dichlorphenyllessigsäure verseift<sup>25)</sup>. Schmp. 158 – 159 °C (Lit.<sup>26)</sup> 158 °C). Durch mehrstündiges Kochen mit einem zweifach molaren Überschuß an SOCl<sub>2</sub><sup>27)</sup> und Destillation isolierte man 84 % des 2,6-Dichlorphenylacetylchlorids mit Sdp. 83 °C/0.1 Torr.

**3-Phenylphenylacetylchlorid**: 3-Methylbiphenyl wurde durch Gomberg-Reaktion in der Variante von Cadogan aus *m*-Toluidin, Isoamylnitrit und Benzol in 38proz. Ausb. erhalten<sup>28)</sup>, Sdp. 133 bis 134 °C/8 Torr (Lit.<sup>29)</sup> 267 – 269 °C) und  $n_D^{20}$  1.5990. Durch Oxidation einer Probe mit KMnO<sub>4</sub> erhielt man *m*-Phenylbenzoesäure mit Schmp. 165 °C (Lit.<sup>29)</sup> 166 °C). 50.4 g (0.30 mol) 3-Methylbiphenyl wurden mit 53.4 g (0.30 mol) *N*-Bromsuccinimid in 75proz. Ausb. wie üblich<sup>30)</sup> zu 55.8 g 3-Phenylbenzylbromid bromiert. Sdp. 151 – 152 °C/0.2 Torr. Aus dem Bromid erhielt man durch Reaktion mit NaCN<sup>24)</sup> 71 % 3-Phenylbenzylcyanid (Sdp. 141 – 144 °C/0.4 Torr). Dieses wurde in 61proz. Ausb. zu 3-Phenylphenyllessigsäure verseift<sup>25)</sup>. Schmp. 134 °C.



Mit Thionylchlorid erhielt man wie oben beschrieben<sup>27)</sup> 82 % 3-Phenylphenylacetylchlorid. Sdp. 149 °C/0.5 Torr; IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1804 cm<sup>-1</sup>.

**4-Dodecylphenylacetylchlorid**: Aus 24.6 g (0.10 mol) Dodecylbenzol (Sdp. 190 °C/3 Torr) wurden mit 8.3 g (0.15 mol) frisch destilliertem Acetylchlorid nach Friedel-Crafts<sup>31)</sup> 23.3 g (81 %) 4-Dodecylacetophenon dargestellt. Schmp. 46 – 47 °C (Lit.<sup>32)</sup> 47 – 48 °C).

<sup>20)</sup> P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

<sup>21)</sup> L. R. Cerecedo und L. Sherwin, J. Biol. Chem. **58**, 221 (1924).

<sup>22)</sup> K. Tsuda, K. Tanabe, I. Iwai und K. Funakoshi, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5721 (1957).

<sup>23)</sup> R. E. Lutz und D. F. Hinkley, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4091 (1950).

<sup>24)</sup> Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Aufl., S. 240, Berlin 1970.

<sup>25)</sup> R. Adams und A. Thal, Org. Syn. Coll. Vol. I, 406 (1932).

<sup>26)</sup> J. G. Watkinson, W. Watson und B. L. Yates, J. Chem. Soc. **1963**, 5437.

<sup>27)</sup> l. c.<sup>24)</sup>, S. 469.

<sup>28)</sup> J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. **1962**, 4257.

<sup>29)</sup> M. Gomberg und J. C. Pernert, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1372 (1926).

<sup>30)</sup> l. c.<sup>24)</sup>, S. 189.

<sup>31)</sup> l. c.<sup>24)</sup>, S. 354.

<sup>32)</sup> L. A. Dreyfus Co. (Erf. C. G. Overberger), US-Pat. 2802812 (13. Aug. 1957) [C. A. **52**, P 1683 d (1958)].

14.4 g (50 mmol) des Ketons wurden durch Reaktion mit 8.7 g (100 mmol) Morpholin und 3.2 g (100 mmol) Schwefel und anschließende alkalische Verseifung in einer *Willgeroth*-Reaktion<sup>33)</sup> zur 4-Dodecylphenylelessigsäure umgesetzt, die aus Benzin in feinen farblosen Nadeln kristallisierte. Ausb. 9.9 g (66%); Schmp. 89–90°C.



Mit Thionylchlorid<sup>27)</sup> erhielt man in 95proz. Rohausb. das Säurechlorid, das wegen des hohen Siedepunktes ohne Reinigung durch Destillation zur Perestersynthese verwendet wurde.

### Synthese der Hydroperoxide

*tert*-Butylhydroperoxid und Cumylhydroperoxid (Peroxid-Chemie, München-Höllriegelskreuth) wurden durch azeotrope Destillation entwässert<sup>18)</sup>. 1,1-Diäthylpropylhydroperoxid<sup>34)</sup>, 1,1,2-Trimethylpropylhydroperoxid<sup>13)</sup>, 1,1,2,2-Tetramethylpropylhydroperoxid<sup>34)</sup> und 2-Brom-1,1-dimethyläthylhydroperoxid<sup>35)</sup> wurden nach Vorschriften der Literatur mit den beschriebenen physikalischen Konstanten dargestellt.

#### Synthese der Perester

Alle Persäureester **1** und **4** wurden nach folgender Vorschrift dargestellt<sup>7a)</sup>: 30 mmol Pyridin und 22 mmol *tert*-Alkylhydroperoxid wurden in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C in einem 100-ml-Rundkolben vorgelegt und binnen 30 min unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 20 mmol Säurechlorid in 20 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 15–20stündiger Reaktion bei 0–3°C wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat und Wasser neutral gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und in einer kurzen Säule an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. I, Woelm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Das Solvens wurde i. Vak. bei 0°C bis zur Gewichtskonstanz abgezogen. Die Perester wurden durch Schmp., Spektren und bei erstmals präparierten Verbindungen durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Abwesenheit von Hydroperoxid und Säurechlorid wurde im IR-Spektrum anhand der Hydroxylabsorption und der Carbonylbande der Säurechloride sorgfältig geprüft. Die Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften finden sich in Tab. 7.

### Synthese der Vergleichsproben

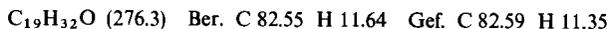
#### Darstellung der Äther **3**

Die meisten der für die Synthese benötigten Benzylhalogenide wurden nach Lit.-Vorschriften dargestellt oder gekauft.

4-Dodecylbenzylchlorid wurde, ausgehend von 4-Dodecylacetophenon, dargestellt. Durch Haloformreaktion<sup>36)</sup> erhielt man aus 28.8 g (0.10 mol) des Ketons 21.8 g (75%) 4-Dodecylbenzoesäure mit Schmp. 94–95°C (aus Äthanol).



Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub><sup>37)</sup> lieferte nach Umlösen aus Äthanol (Aktivkohle) 63% 4-Dodecylbenzylalkohol mit Schmp. 54–55°C.



<sup>33)</sup> I. c.<sup>24)</sup>, S. 387.

<sup>34)</sup> R. Criegee und H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 (1948).

<sup>35)</sup> M. Schulz, A. Rieche und K. Kirschke, Chem. Ber. **100**, 370 (1967).

<sup>36)</sup> I. c.<sup>24)</sup>, S. 405.

<sup>37)</sup> I. c.<sup>24)</sup>, S. 549.

Tab. 7. Ausbeuten, Analysen und physikalische Eigenschaften der Perester 1 und 4

Verbindung	% Ausb. (Lit.)	Schmp. °C/ $n_D^{20}$ (Lit.)	$\nu_{C=O}(CCl_4)$ $cm^{-1}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H	NMR ( $CCl_4$ ) $\tau$ gegen TMS
1a <sup>7)</sup> (4a)	50 (60)	—	1776	$C_{12}H_{16}O_3$ (208.1)	Ber. 69.20 7.74 Gef. 69.42 7.89	s 8.82 (9H), s 5.47 (2H) s 2.73 (5H)
1b <sup>7)</sup>	56 (54)	—	1775	$C_{12}H_{15}ClO_3$ (242.6)	Ber. 59.38 6.23 Gef. 60.37 6.43	s 8.78 (9H), s 5.48 (2H) s 2.75 (4H)
1c <sup>7)</sup>	63 (80)	38.5–39.0 38.6–38.9	1774	$C_{13}H_{18}O_4$ (238.1)	Ber. 65.53 7.61 Gef. 65.46 7.54	s 8.80 (9H), s 5.52 (2H) s 5.26 (3H), m 2.75–3.28 (4H)
1d	54	—	1776	$C_{13}H_{17}ClO_3$ (242.6)	Ber. 59.38 6.23 Gef. 60.31 6.44	s 8.78 (9H), s 5.30 (2H) m 2.60–2.90 (4H)
1e	54	—	1774	$C_{13}H_{18}O_3$ (222.1)	Ber. 69.81 8.13 Gef. 70.79 8.48	s 8.81 (9H), s 5.47 (2H) s 6.67 (3H), s 2.86 (4H)
1f	50	—	1782	$C_{12}H_{14}Cl_2O_3$ (277.2)	Ber. 51.98 5.09 Gef. 52.07 5.02	s 8.73 (9H), s 6.02 (2H) m 2.63–2.81 (3H)
1g	55	—	1780	$C_{13}H_{22}O_3$ (250.3)	Ber. 71.94 8.87 Gef. 72.47 8.91	s 8.82 (9H), s 7.78 (3H) s 7.72 (6H), s 6.45 (2H), s 3.23 (2H)
1h	60	1.5575	1782	$C_{18}H_{20}O_3$ (284.3)	Ber. 76.03 7.09 Gef. 76.00 7.15	s 8.81 (9H), s 6.44 (2H) m 2.50–2.85 (9H)
1i	52	34–35	1780	$C_{22}H_{40}O_3$ (370.6)	Ber. 76.55 10.71 Gef. 76.45 10.71	m 8.74–8.82 (32H), t 7.33–7.55 (2H) s 5.58 (2H), s 2.94 (4H)
4b	54	1.4914	1774–1781	$C_{13}H_{22}O_3$ (250.3)	Ber. 71.96 8.87 Gef. 71.89 9.24	t 9.07–9.33 (9H), q 8.46–8.83 (6H) s 6.49 (2H), s 2.75 (5H)
4c	49	1.4922	1778	$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3)	Ber. 71.16 8.53 Gef. 71.03 8.73	d 9.06–9.17 (6H), s 8.90 (6H) m 7.90–8.46 (1H), s 6.49 (2H), s 2.75 (5H)
4d	48	1.4919	1781	$C_{13}H_{22}O_3$ (250.3)	Ber. 71.96 8.87 Gef. 71.64 9.06	s 9.05 (9H), s 8.86 (6H), s 6.48 (2H) s 2.75 (5H)
4e	28	1.5374	1780	$C_{17}H_{18}O_3$ (270.3)	Ber. 75.53 6.71 Gef. 75.53 7.09	s 8.45 (6H), s 6.65 (2H) m 2.55–2.98 (10H)
4f	61	1.5282	1789	$C_{12}H_{14}BrO_3$ (287.2)	Ber. 50.18 5.27 Gef. 50.11 5.29	s 8.67 (6H), s 6.67 (2H) s 6.48 (2H), s 2.78 (5H)

Der Alkohol wurde mit 2 Moläquiv.  $\text{SOCl}_2$  20 min auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  anschließend i. Vak. abdestilliert<sup>38)</sup>. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zur Äthersynthese verwendet.

Zur Darstellung der Äther wurden 4.9 g (125 mmol) Kalium mit 100 ml des *tert*-Alkohols umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol i. Vak. destilliert, bis das Kaliumalkoholat auszufallen begann. Nun wurde das entsprechende Benzylhalogenid (50 mmol) zugesetzt und 12 h auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert, mit Äther extrahiert und der organische Extrakt neutral gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und destilliert. Dabei wurde auf die Isolierung einer möglichst reinen Fraktion mehr geachtet als auf das Erreichen einer hohen Ausbeute. Alle Verbindungen waren laut GC über 97% rein. Physikalische Daten und Ausbeuten finden sich in Tab. 8.

*Benzyl- $\beta$ -brom-*tert*-butyläther* wurde durch 2stdg. Photolyse von 5.74 g (20 mmol) Perester **4f** in 50 ml Paraffinöl bei  $0^\circ\text{C}$  erhalten. Die Reaktionslösung wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, aus deren Destillat durch Extraktion mit Äther, Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und präp. GC (5% Silikongummi SE 52,  $140^\circ\text{C}$ ) der Äther isoliert wurde. Ausb. 300 mg (6%) mit  $n_D^{20}$  1.5292.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ) in  $\tau$  gegen TMS: s 8.62 (6H), s 6.60 (2H), s 5.58 (2H), s 2.76 (2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}$  (243.1) Ber. C 54.32 H 6.21 O 6.58 Gef. C 54.51 H 6.23 O 6.87

#### Darstellung der Phenyllessigsäureester **8**

Phenyllessigsäure-isopropylester<sup>39)</sup>, -*tert*-butylester<sup>40)</sup> und -phenylester<sup>41)</sup> wurden, wie in der Lit.<sup>40)</sup> beschrieben, dargestellt und durch Vergleich der physikalischen Konstanten sowie Spektren und Analysen charakterisiert.

Neopentylbenzol<sup>42)</sup> und Isopropenylphenyläther<sup>43)</sup> wurden wie beschrieben dargestellt und durch Spektren und Analysen charakterisiert.

#### Kinetische Messungen

Die kinetischen Versuche wurden ausgeführt, wie früher beschrieben<sup>7a, 18)</sup>. Die Messungen mit dem Koelsch-Radikal<sup>19)</sup> wurden bei 480 nm vorgenommen. Zur Synthese des Radikals diente die Vorschrift von Kuhn<sup>44)</sup>. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.

#### Analyse der Produkte

Die verwendeten Lösungsmittel waren Merck p. A.-Präparate oder sie wurden durch übliche Methoden gereinigt und in einer 80-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert.

Aus den Perestern **1** und **4** und der äquimolaren Menge 2,6-Di-*tert*-butylphenol wurden im entsprechenden Solvens in 5-ml-Meßkölbchen 0.1–0.4 M Lösungen hergestellt. Dabei wurde eine Standardverbindung zur Gaschromatographie zugewogen. Von dieser Lösung wurden je 2 ml in kleine Ampullen abgefüllt, die unter  $\text{N}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  abgeschmolzen wurden. Diese Ampullen wurden 10 Halbwertszeiten lang im Thermostaten auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend abgekühlt und direkt quantitativ gaschromatographisch analysiert. Zur Bestimmung der Flächenfaktoren dienten die Vergleichspräparate.

<sup>38)</sup> A. Müller, M. Mészáros, M. Lempert-Sréter und I. Szára, J. Org. Chem. **16**, 1003 (1951).

<sup>39)</sup> J. E. Baldwin und L. E. Walker, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3769 (1966).

<sup>40)</sup> W. G. Kenyon, R. B. Meyer und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **28**, 3108 (1963).

<sup>41)</sup> R. Stoermer und T. Biesenbach, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 1958 (1905).

<sup>42)</sup> A. Bygden, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 3479 (1912).

<sup>43)</sup> V. A. Yablokov, V. A. Shushunov und N. V. Yablokova, U. S. S. R.-Pat. 165448 (20. Mai 1963) [C. A. **62**, 6433 d (1965)].

<sup>44)</sup> R. Kuhn und A. Neugebauer, Monatsh. Chem. **95**, 3 (1964).

Tab. 8. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Äther R - CH<sub>2</sub> - O - R' 3

R	R'	% Ausb.	Sdp. °C/Torr n <sub>D</sub> <sup>20</sup> , Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H	NMR (CCl <sub>4</sub> ) τ gegen TMS
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	81	83 - 84/11 <sup>a)</sup> 1.4849	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O (164.1)	Ber. 80.42 9.83 Gef. 80.21 9.94	s 8.73 (9H), s 5.58 (2H) s 2.69 (5H)
4-Cl - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	66	114 - 116/11 34 - 35	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClO (198.6)	Ber. 66.47 7.61 Gef. 66.40 7.57	s 8.73 (9H), s 5.59 (2H) s 2.72 (4H)
4-CH <sub>3</sub> O - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	87	134/16 1.4947	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (194.1)	Ber. 74.19 9.39 Gef. 74.24 9.54	s 8.75 (9H), s 5.52 (2H), s 6.27 (3H) m 2.72 - 3.27 (4H)
2-Cl - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	70	110 - 111/14 1.5005	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClO (198.6)	Ber. 66.47 7.61 Gef. 67.09 7.75	s 8.73 (9H), s 5.51 (2H) m 2.32 - 2.94 (4H)
2-CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	79	101 - 102/11 1.4868	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O (178.1)	Ber. 80.83 10.18 Gef. 80.63 10.53	s 8.73 (9H), s 5.62 (2H), s 7.71 (3H) m 2.55 - 2.95 (4H)
2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67	134/20 1.5153	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O (233.2)	Ber. 56.65 6.05 Gef. 56.70 5.98	s 8.73 (9H), s 5.43 (2H) m 2.77 - 2.93 (3H)
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	55	100/0.3 —	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O (206.3)	Ber. 81.50 10.75 Gef. 81.25 10.77	s 8.76 (9H), s 7.80 (3H), s 7.74 (6H) s 5.72 (2H), s 3.33 (2H)
3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65	157 - 158/0.6 1.5611	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O (240.3)	Ber. 84.95 8.39 Gef. 84.39 8.56	s 8.78 (9H), s 5.61 (2H) m 2.52 - 2.87 (9H)
4-[1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18	160 - 170/0.01 <sup>b)</sup> 1.4811	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O (332.6)	Ber. 83.04 12.13 Gef. 82.81 12.23	m 8.69 - 8.81 (32H), t 7.33 - 7.56 (2H), s 5.66 (2H), m 2.92 - 3.00 (4H)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	60	102 - 104/2 1.4939	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O (206.3)	Ber. 81.50 10.75 Gef. 81.37 10.65	t 9.06 - 9.30 (9H), q 8.42 - 8.67 (6H) s 5.74 (2H), s 2.80 (5H)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	42	94 - 96/2 1.4899	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O (192.3)	Ber. 81.20 10.48 Gef. 80.70 10.65	d 9.02 - 9.13 (6H), s 8.86 (6H) m 7.92 - 8.47 (1H), s 5.64 (2H), s 2.82 (5H)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65	124 - 125/12 1.4927	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O (206.3)	Ber. 81.50 10.75 Gef. 81.33 10.72	s 9.02 (9H), s 8.82 (6H) s 5.59 (2H), s 2.79 (5H)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	110 - 111/0.01 1.5500	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O (226.3)	Ber. 84.91 8.02 Gef. 84.68 8.00	s 8.44 (6H), s 5.83 (2H) m 2.58 - 2.90 (10H)

<sup>a)</sup> Lit. <sup>7a)</sup> 82 - 83 °C/8 Torr.

<sup>b)</sup> Bad.-Temp. bei Kugelföhrdestillation.

<sup>c)</sup> Reinigung durch präp. GC (20% Silikongummi SE 52, 150 °C) erforderlich.

Phenyllessigsäure wurde in der Reaktionslösung durch Ausschütteln mit 0.1 N NaOH und Rücktitration mit 0.1 N HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. Durch Blindproben wurden Störungen durch das Phenol ausgeschlossen. CO<sub>2</sub> ermittelte man durch Absorption an Natronkalk, wie früher beschrieben<sup>18)</sup>. Weitere gasförmige Produkte bestimmte man durch Auffangen in einem Azotometer nach *Dumas*<sup>45)</sup>, dessen Sperrflüssigkeit aus konz. Kalilauge bestand. Die Thermolyse erfolgte hierzu im CO<sub>2</sub>-Strom. Auf diese Weise ermittelte man die Summe von Alkanen und Alkenen. Bei einer zweiten Messung befand sich zwischen Thermolysegefäß und Azotometer eine Waschflasche mit Bromwasser, in der die Alkene absorbiert wurden, so daß die volumetrische Messung den Gehalt an Alkanen ergab. Für Druck- und Temperaturänderungen wurden die üblichen Korrekturen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Produktanalysen finden sich in den Tabellen 1, 2 und 4.

---

<sup>45)</sup> *Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers*, 41. Aufl., S. 45, W. deGruyter, Berlin 1962.