

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XV<sup>1)</sup>Zum Mechanismus des induzierten radikalischen Zerfalls (S<sub>H</sub>2-Reaktion) von Peroxycarbonsäure-esternKlaus Rotenberg<sup>2)</sup>, Wilhelm P. Neumann\* und Geza AvarLehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 2. August 1976

Durch Carbonyl-<sup>18</sup>O-Markierung im Perbenzoesäure-*tert*-butylester (**1**) wurde festgestellt, daß Stannyl-Radikale R<sub>3</sub>Sn· bei der zu Benzoesäure-stannylestern **2** führenden S<sub>H</sub>2-Reaktion zumindest überwiegend, wahrscheinlich ausschließlich am acylseitigen O-Atom der Peroxidbrücke angreifen. Ein nachträglicher Austausch der Markierung (**2** ⇌ **3**) kann auftreten, ist jedoch erschwert in der Reihe R = Me < Et < Bu < Ph. Carbonsäure-stannylester tauschen ihre Stannylreste sofort schon bei 20°C mit Stannyl-Radikalen aus, ebenso mit Organozinnhydriden (hier nicht-radikalisch). Trityl-Radikale induzieren den Zerfall von nichtmarkierter Verbindung **1** nur sehr schwach: τ<sub>1/2</sub> = 9.4 h statt 17.2 h bei 102°C. Dibutylether erzielt τ<sub>1/2</sub> = 0.95 h bei 100°C. Markierung in **1** erwies einen gleichen Mechanismus wie bei R<sub>3</sub>Sn·.

Reactions of Short-Life Radicals, XV<sup>1)</sup>Mechanism of the Induced Radical Degradation (S<sub>H</sub>2-Reaction) of Esters of Peroxycarboxylic Acids

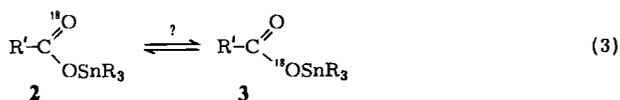
By means of carbonyl-<sup>18</sup>O labeling it is shown that the *tert*-butyl ester of perbenzoic acid (**1**) is attacked by stannyl radicals R<sub>3</sub>Sn· predominantly or, more probably, exclusively at the peroxide O-atom connected to the acyl moiety, giving stannyl esters of the benzoic acid **2** via an S<sub>H</sub>2-reaction. A subsequent exchange of the labeled O-atoms (**2** ⇌ **3**) may occur, but it is hindered in the sequence R = Me < Et < Bu < Ph. Stannyl esters of carboxylic acids exchange their stannyl moieties with stannyl radicals at once even at 20°C, also with organotin hydrides (following a non-radical mechanism). Trityl radicals have only a very weak inducing effect on the decomposition of unlabeled **1**: τ<sub>1/2</sub> = 9.4 h instead of 17.2 h at 102°C. With dibutyl ether τ<sub>1/2</sub> = 0.95 h at 100°C. A mechanism like that with R<sub>3</sub>Sn· has been established by labeling of **1**.

Diacylperoxide werden sowohl durch Alkyl-<sup>3)</sup> wie durch Stannyl-Radikale<sup>4)</sup> rasch und nach einem S<sub>H</sub>2-Mechanismus am Peroxid-Sauerstoff abgebaut. Dagegen induzieren Trityl-Radikale den Zerfall von Perestern des Typs **1** nur äußerst schwach, siehe Abschnitt C. Ether und Alkohole beschleunigen bis zum Faktor 3 · 10<sup>2</sup>, meist weniger<sup>5)</sup>. Über den Angriffsort am Perestermolekül ist bisher nichts bekannt.

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: M. Lehnig, J. Schwindt und W. P. Neumann, Chem. Ber. 108, 1355 (1975).<sup>2)</sup> Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1975.<sup>3a)</sup> D. B. Denney und G. Feig, J. Am. Chem. Soc. 81, 5322 (1959). — <sup>3b)</sup> W. v. E. Doering, K. Okamoto und H. Krauch, ebenda 82, 3579 (1960). — <sup>3c)</sup> P. C. Bartlett und L. B. Gortler, ebenda 85, 1864 (1963).<sup>4)</sup> W. P. Neumann und K. Rübsamen, Chem. Ber. 100, 1621 (1967).<sup>5)</sup> Ch. Walling und J. C. Azar, J. Org. Chem. 33, 3888 (1968).



Schwierigkeiten bei der Feststellung der Carbonylmarkierung im gemäß Gl. (1) entstehenden Stannylester **2** waren nun durch nachträgliche Austauschreaktionen, Gl. (3), zu befürchten (über Mechanismen siehe bei B.).

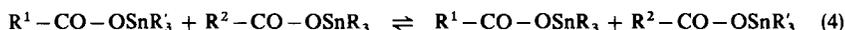


So fanden wir beim  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Ester stets Gleichverteilung des  $^{18}\text{O}$  zwischen Carbonyl- und Ester-O, d. h. gleiche Mengen **2a** und **3a**, bei Erhaltung der Gesamtmarkierung (10.2%). Beim  $\text{Et}_3\text{Sn}$ -Ester konnten wir sogleich nach der Umsetzung in Benzol gemäß Gl. (1) in der unveränderten Reaktionsmischung die deutliche  $\text{C}=\overset{18}{\text{O}}$ -Bande von **2b** bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  (neben der normalen Carbonylbande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) quantitativ ausmessen. Dampften wir die Mischung jedoch bei Raumtemperatur ein und lösten den so erhaltenen Ester wieder in Benzol auf, so war diese Bande nur noch halb so intensiv; **2b** hatte also auf die Hälfte abgenommen. Da auch hier eine völlige Gleichverteilung zwischen **2b** und **3b** anzunehmen ist, folgt allerdings für den ursprünglichen Ester **2b** innerhalb der Fehlergrenze der IR-Messung eine Carbonyl- $^{18}\text{O}$ -Markierung von 100% und damit sein Entstehen gemäß Weg a in Gl. (1). Dies wird bestätigt durch Verfolgung des auch bei **2** und **3** im Massenspektrum gut zu beobachtenden Ions  $\text{PhCO}$  bzw.  $\text{PhC}^{18}\text{O}$  ( $m/e = 105$  bzw. 107).

Schließlich ergab sich: Je schonender und direkter das Reaktionsgemisch ins Massenspektrometer gebracht wird und je raumerfüllender die Reste R am Zinn sind, desto mehr nähert sich die Carbonylmarkierung dem Wert 100% (d. h. 10.2% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ ). Es wird also überwiegend oder vollständig **2** gebildet. Niemals fanden wir einen Wert unterhalb 50% (5.1% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ ). Nie ist also Weg b in Gl. (1) und somit **3** bevorzugt. Der isolierte  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Ester zeigte so, abhängig von Details der Aufarbeitung, Carbonyl- $^{18}\text{O}$ -Markierungen von 5.7–10.2% (56–100% **2c**), der kristalline  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Ester analog 6.4–10.2% (63–100% **2d**). Sehr schonend und rasch isolierte Proben davon ergaben sogar 9.2–10.2%. Da es bei **2b–d** immer wieder gelang, Proben mit 10.2% = 100% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ -Markierung zu erhalten, ist der Schluß gerechtfertigt, daß ausschließlich Weg a in Gl. (1) beschritten wird,  $\text{R}_3\text{Sn}$  greift also nur am acylseitigen Peroxid-Sauerstoff an. Jedoch kann der so entstandene Stannylester nachträglicher Isomerisierung unterliegen mit Austausch zwischen Carbonyl- und Ester-Sauerstoff, Gl. (3). Auf diese Austauschreaktion sei nachfolgend eingegangen.

## B. Austauschreaktionen bei Carbonsäure-stannylestern **2**

a) Austausch der O-Atome nach Gl. (3) ist immer zu befürchten, wenn ein Gleichgewicht nach Gl. (4) vorliegt.

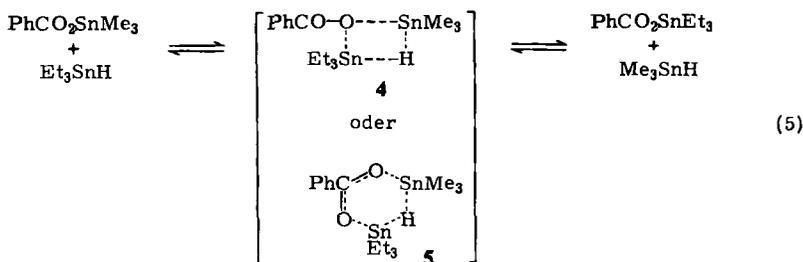


Carbonsäure-stannylester sind, mit Ausnahme der Ameisensäure-Derivate, in verdünnter Lösung monomer, daher als echte Ester anzusehen<sup>7)</sup>. Bei Reinsubstanzen liegt Assoziation der Moleküle über Pentakoordination am Zinn zur Carbonylgruppe des Nachbarmoleküls vor<sup>8)</sup>. Dies führt jedoch, zumindest beim  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Benzoat, nicht bis

<sup>8)</sup> M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1**, 286 (1964); R. Okawara und M. Ohara, ebenda **1**, 360 (1964).

zur Gleichwertigkeit von Ester- und Carbonyl-O<sup>4</sup>). Dasselbe folgt jetzt aus unseren Beobachtungen: Isolierte Reinsubstanzen 2 (oder auch Gemische 2 + 3) behalten (mittels MS bestimmt) ihren Carbonyl-<sup>18</sup>O-Gehalt bei, zumindest über 4–8 Wochen. Markierungsverluste bis zur Gleichverteilung können jedoch insbesondere beim Einengen der Lösung auftreten. Sie nehmen ab in der Reihe Me<sub>3</sub>Sn > Et<sub>3</sub>Sn > Bu<sub>3</sub>Sn > Ph<sub>3</sub>Sn. In derselben Reihe nimmt offenbar die Fähigkeit zur Assoziation der Moleküle miteinander ab<sup>9</sup>). Jedoch spielen offenbar auch nicht kontrollierbare Einzelheiten der Aufarbeitung, selbst ohne Temperaturerhöhung, eine Rolle, vielleicht geringe Verunreinigungen.

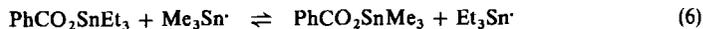
b) Eine bisher unbekannte Austauschreaktion, Gl. (5), fanden wir beim Mischen des Me<sub>3</sub>Sn-Esters mit Et<sub>3</sub>SnH. In Benzol stellt sich schon bei Raumtemperatur sofort das Gleichgewicht ein, von beiden Seiten her zum gleichen Wert führend.



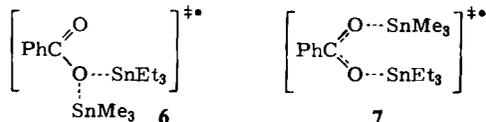
$$K = \frac{[\text{PhCO}_2\text{SnEt}_3] \cdot [\text{Me}_3\text{SnH}]}{[\text{PhCO}_2\text{SnMe}_3] \cdot [\text{Et}_3\text{SnH}]} = 1.96 \text{ bei } 37^\circ\text{C}$$

Der Vierzentrenmechanismus 4 dürfte zutreffen, da 5 unweigerlich zum Markierungsverlust an Carbonyl-<sup>18</sup>O in Präparaten aus Gl. (1) führen müßte. Dies ist aber nicht der Fall, siehe unter A. Dieser Austausch entsprechend Gl. (5) ist nichtradikalisch, denn der Zusatz von Galvinoxyl hat keinen Einfluß.

c) Auch Stannyl-Radikale bewirken, wie wir feststellten, einen Austausch am Stannylester, Gl. (6).



Neben dem neuen Ester entsteht in geringer Menge das Distanan Me<sub>3</sub>Sn–SnEt<sub>3</sub> (Rekombination freier Stannyl-Radikale oder S<sub>H</sub>2-Reaktion am eingesetzten Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>). Ob die Reaktion über 6 oder 7 verläuft, ist noch nicht zu entscheiden.



Jedoch ist 6 zu bevorzugen, da die an sich bekannte Anlagerung von Stannyl-Radikalen an die Carbonylgruppe bei Estern noch träger verlaufen dürfte als bei Ketonen<sup>7</sup>). Jeden-

<sup>9</sup>) H. Zimmer, C. A. Homberg und M. Jayawant, J. Organomet. Chem. 31, 3857 (1966); W. T. Reichle, Inorg. Chem. 5, 87 (1966). Übersicht<sup>7</sup>).



Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *H.-J. Schreiber*, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität Bochum, sowie Herrn Dipl.-Chem. *D. Seepe* und Frau *Ch. Zweig* aus diesem Labor für massenspektrometrische Analysen, Fräulein *E. Rolle* für geschickte experimentelle Mitarbeit, dem *Nordrhein-Westfälischen Ministerium für Wissenschaft und Forschung* für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden gereinigt und unter Argon destilliert bzw. umkristallisiert. Folgende Geräte wurden für Analysen benutzt: IR (Perkin-Elmer 125, 457 und 557), NMR (Varian A 60 D), Massenspektren und quantitative  $^{18}\text{O}$ -Analysen (Varian CH-5 und CH-7). Durch Vermessen unmarkierter Präparate wurden Blindwerte (natürlicher  $^{18}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Gehalt des Fragments  $\text{PhCO}^\ominus$ ) beim Massenpeak 107 eliminiert. Der natürliche Isotopengehalt von 0.20% ist bei den angegebenen Werten abgezogen. Zur Simulation von Isotopengatttern wurde das Computerprogramm „Isotop“ verwendet<sup>12)</sup>. Zur Einhaltung der Reaktionstemperaturen diente ein Ultrathermostat (Konstanz  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Ein außen angebrachter Magnetrührer sorgte für gute Durchmischung.

[Carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]Perbenzoesäure-*tert*-butylester (1): 4.8 ml (50 mmol) [Carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]Benzoylchlorid (10.2%  $^{18}\text{O}$ -Gehalt)<sup>3b)</sup> wurden zu einer Lösung von 7.44 ml (75 mmol) *t*BuO–OH und 6.0 ml (75 mmol) Pyridin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch getropft<sup>13)</sup>. Das mehrfache Chromatographieren, verbunden mit Substanzverlusten, kann durch Zerstoren von überschüssigem *t*BuOOH vermieden werden, indem man vor dem Waschen umkristallisiertes  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  portionsweise bis zum Aufhören der Gasentwicklung zusetzt. Reinausb. ca. 6.4 g (65%). MS-Messungen ergaben einen Carbonyl- $^{18}\text{O}$ -Gehalt von  $10.4 \pm 0.2\%$  (Mittel aus 10 Messungen, theoret. 10.2%). – IR: 1755 (C=O). 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C= $^{18}\text{O}$ ).

Umsetzung von 1 mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ : 0.194 g (1.0 mmol) 1 wurden in 5 ml Cyclohexan bei  $60^\circ\text{C}$  mit 0.245 ml (20 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnH}$  umgesetzt. Der Perester ist nach etwa 1 h verschwunden (IR). Lösungsmittel, überschüssiges Hydrid und entstandenes *t*BuOH wurden bei  $20^\circ\text{C}/12$  Torr abgesaugt, der kristalline Stannylester durch Vergleich der Massenpeaks 105 (von  $\text{PhCO}^\ominus$ ) und 107 (von  $\text{PhC}^{18}\text{O}^\ominus$ ) mittels MS vermessen. Zwei Meßreihen lieferten folgende Werte:

5.1; 5.0; 4.9; 4.9; 5.0% Carbonyl- $^{18}\text{O}$

5.14; 5.03; 5.03; 5.12; 4.85; 4.93% Carbonyl- $^{18}\text{O}$

Ferner wurde zur Kontrolle der Peak  $\text{M}^\ominus - 15$  (Abspaltung einer Methylgruppe) vermessen, wobei die Gesamtmarkierung (Ester- und Carbonyl-O) von 10.2% bestätigt wurde.

Umsetzung von 1 mit  $\text{Et}_3\text{SnH}$ : 0.388 g (2.0 mmol) 1 wurden in 15 ml Cyclohexan auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt, dazu 0.33 ml (2.0 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnH}$  getropft und 3 h gerührt. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wurde darauf bei 12 Torr abgesaugt, der entstandene Stannylester in der restlichen Lösung belassen und in dieser durch fraktionierte Verdampfung mittels MS vermessen: 7.5; 7.5; 7.4; 7.55; 7.6% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ . Ein Vergleichsversuch mit unmarkiertem Perester ergab, daß unter den oben angeführten Bedingungen der Perester vollständig umgesetzt wird.

Umsetzung von 1 mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ : Ansatz, Umsetzung, Aufarbeitung und Analytik analog wie bei  $\text{Me}_3\text{SnH}$ . Die MS-Analyse einer 8 Wochen alten Probe (bei  $6^\circ\text{C}$  gelagert) ergab folgende Werte

<sup>12)</sup> H. P. Ritter und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **56**, 199 (1973).

<sup>13)</sup> Ch. Rüchardt und R. Hecht, *Chem. Ber.* **96**, 1281 (1963).

einer Meßreihe: 5.7; 5.9; 5.7% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ . Nach weiteren 4 Wochen wurde von demselben Ansatz an anderer Stelle im Gefäß eine Probe entnommen. Sie lieferte: 10.5; 10.1; 10.2; 9.6; 10.2% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ . Ein frischer Ansatz lieferte 9.2; 8.3; 8.9% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ .

*Umsetzung von 1 mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}$* : Ansatz, Umsetzung und Analytik analog wie bei  $\text{Me}_3\text{SnH}$ . Die MS-Analyse einer 8 Wochen alten Probe ergab 6.2; 6.3; 6.4; 6.5% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ . Nach weiteren 4 Wochen wurden aus demselben Ansatz erhalten: 6.4; 6.5; 6.5; 6.7% Carbonyl- $^{18}\text{O}$ . Eine frisch hergestellte, sofort gut kristalline Probe lieferte: a) 9.7; 9.4; 9.4; 8.9; 9.3% Carbonyl- $^{18}\text{O}$  (über Rechner), Mittel 9.4%. b) 10.4; 10.5; 10.1; 10.5; 9.8; 9.9; 10.0; 8.9% Carbonyl- $^{18}\text{O}$  (über Galvanometerschreiber), Mittel 10.0%.

*IR-Analyse bei der Umsetzung von 1 mit  $\text{Et}_3\text{SnH}$* : 0.194 g (1.0 mmol) markierter Perester 1 wurden mit 0.327 ml (2.0 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnH}$  in Benzol (0.2 M, bezogen auf 1) bei 60°C im Thermostaten umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurde die benzolische Lösung aufgeteilt. In einer Hälfte wurde, unter Kompensation mit einer benzolischen Lösung entsprechender Konzentration eines unmarkierten Benzoesäure-stannylesters, direkt im IR die  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung des bei der Umsetzung entstandenen Stannylesters,  $1610\text{ cm}^{-1}$ , vermessen;  $\nu_{\text{CO}} = 1640\text{ cm}^{-1}$ . Von der anderen Hälfte wurde das Lösungsmittel bei 20°C/12 Torr abgedampft, so daß der Stannylester etwa 5 min in festem Zustand vorlag, und die entsprechende Menge Benzol wieder zugegeben. Die Intensität der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung hat danach (Kompensation wie oben) auf 50% derjenigen des ersten Teiles abgenommen.

*Austauschreaktion zwischen  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Benzoat und  $\text{Et}_3\text{SnH}$* : 0.71 g (2.5 mmol)  $\text{PhCO}_2\text{SnMe}_3$  wurden in Benzol, 0.5 M, mit 0.41 ml (2.5 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnH}$  bei 20°C zusammengegeben. Das NMR-Spektrum weist neben den Ausgangssubstanzen  $\text{PhCO}_2\text{SnEt}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SnH}$  auf, Ergebnis: s. allg. Teil.

*Austauschreaktion zwischen  $\text{Et}_3\text{Sn}$ -Benzoat und  $\text{Me}_3\text{SnH}$* : 0.565 g (2.5 mmol)  $\text{PhCO}_2\text{SnEt}_3$  wurden in Benzol, 0.5 M, mit 0.308 ml (2.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnH}$  bei 20°C zusammengegeben. Das NMR-Spektrum weist die gleichen Substanzen in gleicher Verteilung wie beim voranstehenden Versuch auf. Durch Integration der Methylprotonen von Stannylester und Hydrid ließ sich die Gleichgewichtskonstante bei der NMR-Meßtemperatur von 37°C zu 1.96 bestimmen, s. allg. Teil.

*Austauschreaktion zwischen  $\text{Et}_3\text{Sn}$ -Benzoat und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Radikalen*: 0.565 g (2.5 mmol)  $\text{PhCO}_2\text{SnEt}_3$  wurden in Benzol, 0.5 M, mit 0.276 ml (1.25 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn}_2$  bei 20°C zusammengegeben. Eine Probe des Ansatzes wurde im Quarz-NMR-Röhrchen UV-Bestrahlung ausgesetzt (Hochdruckbrenner Hanau TQ 150), die Reaktion mittels NMR verfolgt. Nach etwa 4 h ist ein deutliches Anwachsen des Methylprotonen-Signals des Trimethylstannylesters zu beobachten. Ferner ist durch Zuspitzen das gemischte Distannan  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{SnEt}_3$  nachzuweisen.

*Spontanzerfall von nichtmarkiertem Perester 1 und Einfluß von  $\text{Ph}_3\text{C}$* : 1.00 ml (4.75 mmol) 1 wurden in 20.0 ml Toluol bei 102°C gerührt. Ca. alle 5 h wurde in Proben mittels 46  $\mu\text{-KBr}$ -Küvette  $\nu_{\text{CO}} = 1755\text{ cm}^{-1}$  gemessen.  $\lg E/\text{Zeit}$  (Gerade) ergibt  $k = 0.0403\text{ h}^{-1}$  und  $\tau_{1/2} = 17.2\text{ h}$ . Ein gleichartiger Ansatz, der jedoch zusätzlich 5.7 mmol  $\text{Ph}_3\text{C}$  in Form des Dimeren enthielt, ergab aus  $\lg E/\text{Zeit}$  (Gerade)  $k = 0.0736\text{ h}^{-1}$  und  $\tau_{1/2} = 9.4\text{ h}$ .

*Umsetzung von 1 mit 2-Butanol*: 1.0 ml (4.75 mmol) 1 wurde in 10 ml 2-Butanol 6 h bei 85°C gerührt, bis  $\nu_{\text{CO}} = 1755\text{ cm}^{-1}$  verschwand. Ein breites Carbonylsignal bei ca.  $1705\text{ cm}^{-1}$  war entstanden. Nach Abdestillieren von 2-Butanol, Benzol und 2-Butanon (GC) bei 20 Torr hinterblieb im wesentlichen Benzoesäure, Schmp. 119–120°C, nach Kristallisation aus Wasser: 122°C.

*Umsetzung von nichtmarkiertem Perester 1 mit Di-n-butylether*: 1.0 ml (4.75 mmol) 1 wurden mit 172 mg (7.15 mmol) NaH-Suspension in 10.0 ml (59.2 mmol)  $\text{Bu}_2\text{O}$  8 h auf 90°C erhitzt bis zu 70% Umsatz (IR), es fiel Na-Benzoat aus. Nach Zerstören von NaH-Überschuß durch vorsichtige Zugabe von 20 ml Wasser wurde die Etherphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und

über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Bei 20 Torr gingen bis 60 °C (Bad) über: tBuOH, Benzol und 1-Butanol (3:1:1, GC) sowie geringe Mengen anderer Produkte. Rückstand: farbloses Öl,  $\nu_{\text{CO}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$  (sehr stark).

*Umsetzung von markiertem Perester 1 mit Di-n-butylether: Analog wie voranstehend, jedoch mit 2.0 ml (9.54 mmol) 1, 10.0 ml (59.5 mmol)  $\text{Bu}_2\text{O}$  und 580 mg (24 mmol) NaH, 14 h bei 90 °C, Umsatz (IR)  $\geq 95\%$ . Der bei 20 Torr hinterbleibende Rückstand wurde mittels MS untersucht. Carbonyl- $^{18}\text{O}$ -Gehalt 89% von dem des eingesetzten 1 (Mittel aus 3 Meßreihen mit insgesamt 30 Einzelmessungen).*

[350/76]