

Reaktionen von Carbonsäurechloriden mit cyclischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß ionisierender Strahlung

Christian-Herbert Fischer und Sabine Podgurski*

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie,
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

Eingegangen am 6. Mai 1982

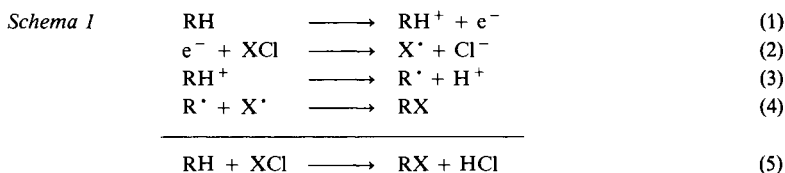
Unter dem Einfluß ionisierender Strahlung auf Lösungen von Carbonsäurechloriden in cyclischen Kohlenwasserstoffen entstehen Acylcycloalkane neben den entsprechenden Aldehyden und Bicycloalkanen. Am Beispiel des Systems Benzoylchlorid/Cyclohexan wird die Reaktion eingehend untersucht und ein kinetisches Schema vorgeschlagen. In diesem Schema sind die Ionisierung des Kohlenwasserstoffs und die nachfolgenden Reaktionen der Kationen und Elektronen die primären Schritte. Insbesondere werden Acylradikale als Zwischenprodukte postuliert. Die präparative Anwendbarkeit der Reaktion wird diskutiert. Aus 3-Methylbenzoylchlorid/Cyclopentan werden (3-Methylbenzoyl)cyclopentan und aus Propionylchlorid/Cyclooctan Propionylcyclooctan dargestellt.

Reactions of Carboxylic Acid Chlorides with Cyclic Hydrocarbons under the Influence of Ionizing Radiation

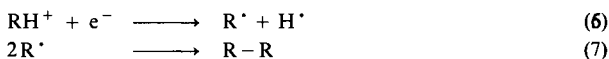
Under the influence of ionizing radiation on carboxylic acid chlorides/cycloalkane solutions, acylcycloalkanes are formed besides the related aldehydes and bicycloalkanes. The reaction is studied thoroughly for the benzoyl chloride/cyclohexane system. A kinetic scheme is proposed in which ionisation of the hydrocarbon and the subsequent reactions of the cations and electrons are the primary steps. In particular, acyl radicals are postulated as intermediates. The preparative applicability of the reaction is discussed. (3-Methylbenzoyl)cyclopentane is prepared from 3-methylbenzoyl chloride/cyclopentane and propionylcyclooctane from propionyl chloride/cyclooctane.

Wenn organische Stoffe ionisierender Strahlung ausgesetzt werden, bilden sie freie Radikale, die durch Reaktionen untereinander neue Produkte aufbauen können. Obgleich im allgemeinen mehrere Arten von Radikalen und damit auch Nebenprodukte gebildet werden, kann man in speziellen Fällen von dieser Methode zur Synthese Gebrauch machen. Solche Fälle liegen vor, wenn ein Produkt bevorzugt gebildet wird und sich leicht von anderen abtrennen läßt, und wenn die konventionelle Darstellung dieses Produktes umständlich mehrere Stufen erfordert. Als Beispiel sei die Darstellung von Alkylphosphordichloriden und Alkenylphosphordichloriden bei der Bestrahlung von Gemischen des Phosphortrichlorids mit gesättigten oder olefinischen Kohlenwasserstoffen erwähnt¹⁾. Der Mechanismus dieser Reaktionen wird grob durch das Schema 1 beschrieben.

Danach findet insgesamt eine Substitution zwischen dem Kohlenwasserstoff RH und dem Chlorid XCl unter Austritt von HCl statt. In Schema 1 werden auch die wichtigsten Elementarprozesse angegeben, die für strahlenchemische Reaktionen typisch sind: (1) die Ionisation des Kohlenwasserstoffs, (2) der Elektroneneinfang durch XCl unter Bildung eines Radikals X[•], (3)



die Protonenabspaltung von RH^+ unter Bildung eines Radikals R^{\cdot} , (4) die Radikal-Radikal-Kombination. Als weniger erwünschte Reaktionen finden verschiedene andere Prozesse statt, z. B. die Rekombination der nach Gleichung (1) entstandenen Ionenpaare. Die dabei freierwerdende Energie führt zum Bindungsbruch. Es entstehen R^{\cdot} -Radikale und H-Atome (Gl. 6). Außerdem tritt die Kombination von R^{\cdot} -Radikalen zu höheren Kohlenwasserstoffen (Gl. 7) auf.



Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Radiolyse von Carbonsäurechloriden in Kohlenwasserstoffen. In der Literatur ist über strahlenchemische Reaktionen dieser Stoffklasse noch nicht berichtet worden. Zur Erforschung des Reaktionsmechanismus wurde das System Benzoylchlorid/Cyclohexan gewählt. Cyclische Kohlenwasserstoffe bieten den Vorteil, daß aus ihnen durch Strahlung im wesentlichen nur eine Sorte von Radikalen entsteht. Es wird gezeigt, daß die Bildung von Benzoylcyclohexan bevorzugt abläuft, und es werden Details des Mechanismus diskutiert.

Von präparativem Interesse ist die Reaktion im Falle substituierter, aromatischer sowie aliphatischer Säurechloride und bei Cycloalkanen mittlerer Ringgröße. Dies wird an der Synthese von (3-Methylbenzoyl)cyclohexan und Propionylcyclooctan, zwei noch nicht beschriebenen Verbindungen, gezeigt. Als Strahlenquelle diente für die mechanistischen Untersuchungen eine ^{60}Co - γ -Quelle, wobei man sich meist auf relativ kleine Umsätze beschränkte. Größere Umsätze in präparativem Maßstab wurden durch Bestrahlung mit den energiereichen Elektronen eines Beschleunigers erzielt.

γ -Bestrahlungen

Abb. 1 zeigt die Konzentrationen der Produkte bei der γ -Bestrahlung einer 10^{-3}M Lösung von Benzoylchlorid in Cyclohexan in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis. Da ionisierende Strahlung von den einzelnen Komponenten eines Gemisches gemäß deren Gewichtsanteil absorbiert wird, kann man die direkte Zersetzung des Benzoylchlorids vernachlässigen gegenüber seiner Zersetzung durch Elektronen gemäß Gl. (2). Wie man an der Abnahme der Konzentration des Benzoylchlorids erkennt, wird bei der höchsten angewandten Dosis von $2.0 \cdot 10^6$ rad ein Umsatz von 75% erreicht. Das Hauptprodukt ist Bicyclohexyl, welches auch aus dem Kohlenwasserstoff allein gebildet wird. Seine Entstehung wird durch die Dimerisierung von intermediären Cyclohexylradikalen erklärt. Das aus Benzoylchlorid gebildete Hauptprodukt ist Benzoylcyclohexan, das durch die Kombination von Benzoyl- mit Cyclohexylradikalen aus Rk. (2) bzw. (3) entsteht. Das nächsthäufige Produkt ist Benzaldehyd. Seine Entstehung könnte auf zweierlei Weise erklärt werden: 1) durch Übertragung eines H-Atoms von

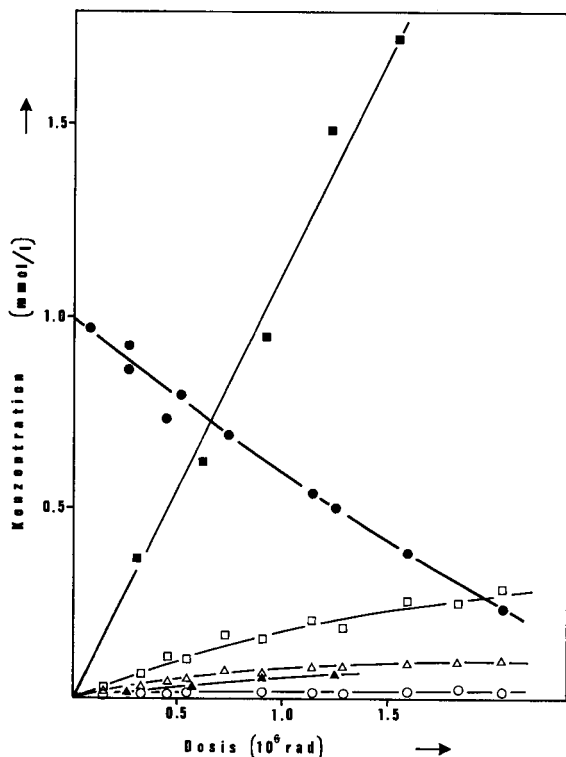


Abb. 1. γ -Radiolyse einer 10^{-3} M Benzoylchloridlösung in Cyclohexan; Konzentrationen in Abhängigkeit von der Dosis (● Benzoylchlorid, □ Benzoylcyclohexan, △ Benzaldehyd, ○ Benzil, ▲ Benzol, ■ Bicyclohexyl)

einem Cyclohexylradikal auf ein Benzoylradikal und 2) durch Entzug eines H-Atoms aus dem Cyclohexan durch das Benzoylradikal. Wie weiter unten bei Elektronen-Bestrahlung, wo eine sehr viel höhere Dosisleistung angewendet wurde, gezeigt wird, ist die relative Häufigkeit des Benzaldehyds genauso groß wie bei den γ -Versuchen nach Abb. 1. Weil bei den höheren Dosisleistungen Radikal-Lösungsmittel-Reaktionen gegenüber Radikal-Radikal-Reaktionen unterdrückt würden, folgern wir, daß hier die obige Möglichkeit 1) der wirklich ablaufende Prozeß zur Benzaldehyd-Bildung ist. In sehr geringer Konzentration entsteht Benzil. Es dürfte durch die Kombination zweier Benzoylradikale gebildet werden. Aus der Tatsache, daß dieses Produkt sehr viel seltener ist als Benzoylcyclohexan bzw. Bicyclohexyl, ist zu schließen, daß die Menge an Benzoylradikalen bei den Versuchen nach Abb. 1 beträchtlich kleiner war als die der gebildeten Cyclohexylradikale. Dies läßt sich auch aufgrund der Mechanismen erklären, die aus der allgemeinen Strahlenchemie bekannt sind: In Kohlenwasserstoffen findet nämlich eine sehr effektive Rekombination (Gl. 6) der nach (Gl. 1) gebildeten Ionenpaare statt. Bei der kleinen in Abb. 1 benutzten Benzoylchlorid-Konzentration ist das Abfangen der Elektronen noch recht ineffizient. Merkwürdigerweise tritt auch

Benzol in kleiner Menge auf. Dies dürfte auf eine spontane Abspaltung von Kohlenmonoxid aus dem Benzoylradikal zurückzuführen sein. Das entstandene Phenylradikal entreißt einem Lösungsmittelmolekül ein H-Atom. Tatsächlich ließ sich Kohlenmonoxid gaschromatographisch nachweisen.

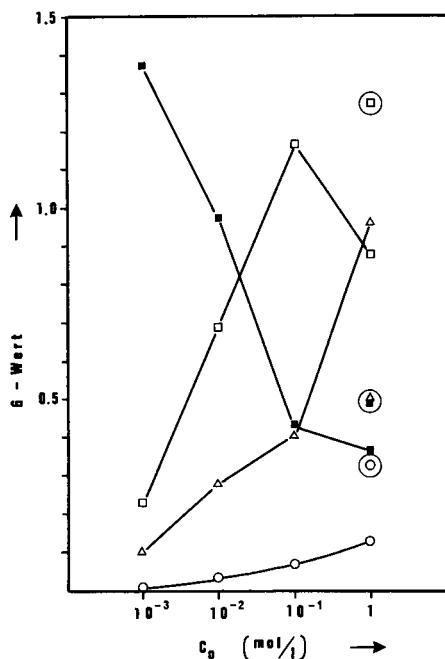


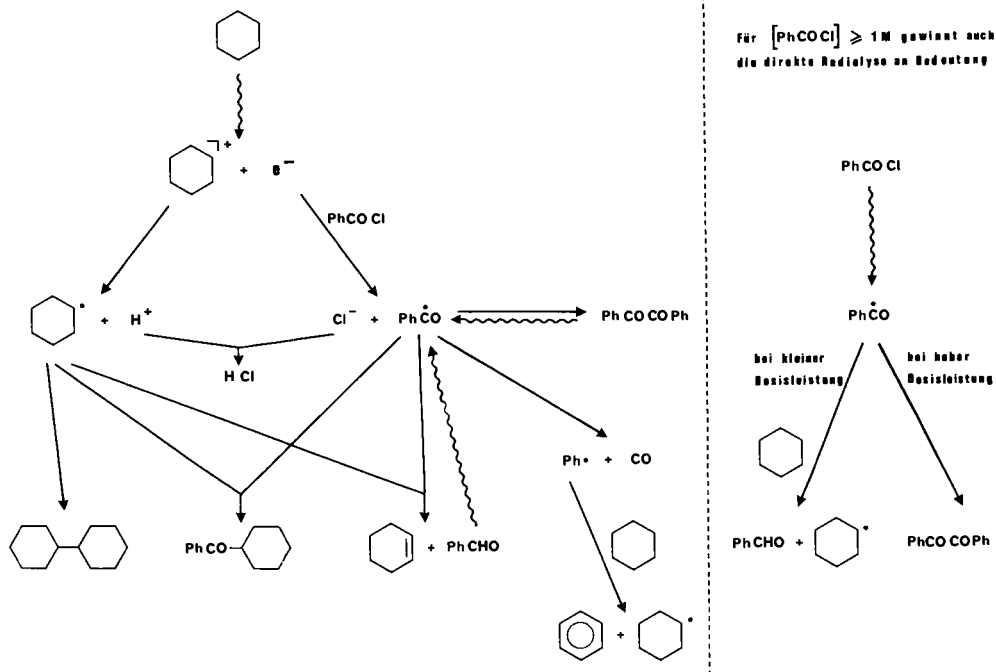
Abb. 2. Radiolyse von Benzoylchlorid in Cyclohexan. G-Werte der Hauptprodukte bei der γ -Bestrahlung (Dosis $9 \cdot 10^5$ rad) als Funktion der Anfangskonzentration an Benzoylchlorid (\square Benzoylcyclohexan, \triangle Benzaldehyd, \circ Benzil, \blacksquare Bicyclohexyl). Zum Vergleich sind die G-Werte aus den Experimenten mit energiereichen Elektronen (Dosis $1.1 \cdot 10^8$ rad) angegeben und durch einen Kreis gekennzeichnet

Abb. 2 zeigt die strahlenchemische Ausbeute der wichtigsten Produkte in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Benzoylchlorids. Die Ausbeuten sind als G-Werte angegeben. Sie bezeichnen die Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbiertener Strahlenenergie. Wie man erkennt, nimmt bei Anfangskonzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-1} mol/l die Ausbeute an Bicyclohexyl drastisch mit steigender Benzoylchlorid-Konzentration ab, während die aus dem Benzoylchlorid gebildeten Produkte entsprechend häufiger auftreten. Dies wird dadurch erklärt, daß mit steigender Säurechlorid-Konzentration mehr und mehr Elektronen abgefangen werden, bevor sie mit Kationen rekombinieren. Bei der höchsten angewendeten Konzentration in Abb. 2 ist der Gewichtsanteil des Säurechlorids so groß (17%), daß bereits direkte Radiolyse neben dem indirekten Mechanismus (Gl. 1–4) auftritt. Dies mag der Grund dafür sein, daß hier bei γ -Bestrahlung die Ausbeute an Benzaldehyd besonders stark ansteigt und sogar die des Benzoylcyclohexans übertrifft. Möglicherweise ist bei der Konzentration

von 1 mol/l die Ausbeute an Benzoylradikalen größer als die an Cyclohexylradikalen, so daß überschüssige Benzoylradikale ausschließlich in diesem Fall einem Lösungsmittelmolekül ein H-Atom entreißen. Aufgrund der relativ kleinen Dosisleistung werden wenig Radikale pro Zeiteinheit gebildet, wodurch die Dimerisierung zum Benzil erschwert ist. Die Bestrahlung einer 1 M Lösung mit beschleunigten Elektronen führt dagegen wegen der hohen Dosisleistung zu einer deutlich vergrößerten Benzilausbeute, während Benzoylcyclohexan und Benzaldehyd in gleichem Konzentrationsverhältnis wie bei γ -Radiolysen verdünnterer Lösungen entstehen.

Die Produkte strahlenchemischer Reaktionen können selbst von der Strahlung angegriffen werden. Deshalb wurde die Radiolyse der drei Produkte Benzoylcyclohexan, Benzaldehyd und Benzil (jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ M in Cyclohexan) separat untersucht. Das Acylcycloalkan, das gewünschte Produkt der Synthese, zersetzt sich dabei am langsamsten, Benzil mit doppelter Geschwindigkeit am schnellsten. Es ist noch von Interesse zu bemerken, daß bei den Radiolysen von Benzil und Benzaldehyd Benzoylcyclohexan selbst als Produkt zu 30 bzw. 18% auftrat. Schema 2 faßt noch einmal den postulierten Mechanismus zusammen.

Schema 2



Bestrahlungen mit energiereichen Elektronen

Um möglichst schnell den vollständigen Reaktionsverlauf bei hohen Konzentrationen und eine mögliche synthetische Anwendung untersuchen zu können, wurde als Strahlenquelle ein 4-MeV-Elektronenbeschleuniger verwendet, der eine wesentlich hö-

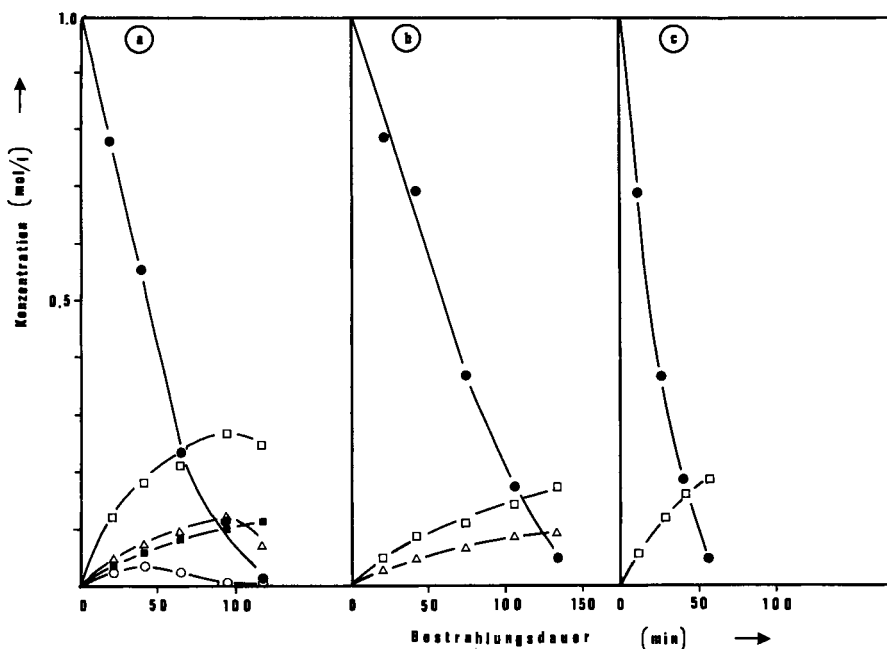


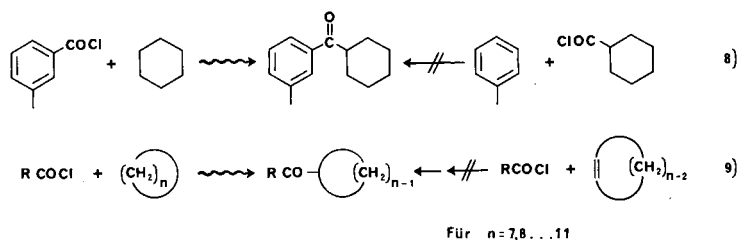
Abb. 3. Radiolysen 1 M Carbonsäurechloridlösungen in Cycloalkanen mit beschleunigten Elektronen. Konzentrationen als Funktion der Bestrahlungsdauer
 a) Benzoylchlorid/Cyclohexan (● Benzoylchlorid, □ Benzoylcyclohexan, △ Benzaldehyd, ○ Benzil, ■ Bicyclohexyl)
 b) 3-Methylbenzoylchlorid/Cyclopentan (● 3-Methylbenzoylchlorid, □ (3-Methylbenzoyl)cyclopentan, △ 3-Methylbenzaldehyd)
 c) Propionylchlorid/Cyclooctan (● Propionylchlorid, □ Propionylcyclooctan)

here Dosisleistung als unsere ^{60}Co -Quelle ermöglicht*). Abb. 3a zeigt die Konzentrationen von Edukt und Produkten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei der Bestrahlung einer 1 M Benzoylchlorid-Cyclohexan-Lösung mit beschleunigten Elektronen. Benzoylcyclohexan ist wiederum Hauptprodukt. Auffällig ist der Konzentrationsverlauf des Benzils. Bis zu einem Säurechlorid-Umsatz von 50% beobachtet man eine deutliche Steigerung, danach wird jedoch die Bildung in wachsendem Maß von der Zersetzung übertroffen. Für eine präparative Nutzung dieses Reaktionstyps zur Synthese von Acylcycloalkanen muß die Reaktion abgebrochen werden, wenn das gewünschte Produkt seine maximale Konzentration erreicht hat. So erhält man aus 80 ml einer 1 M Benzoylchlorid/Cyclohexanlösung nach 85 Minuten und einer absorbierten Ladung von 90 mAs Benzoylcyclohexan in einer Ausbeute von 27%. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches bleibt ein oligomeres oder polymeres Produkt zurück, das aufgrund der NMR- und Elementaranalysendaten zum großen Teil aus Benzoylcyclo-

*) Prinzipiell haben γ -Strahlung und energiereiche Elektronen dieselben chemischen Wirkungen. Die schnellen Elektronen eines Beschleunigers dienen lediglich dazu, Energie zur Anregung und Ionisierung ins System zu pumpen. Die hereingeschossenen Elektronen werden wieder abgeleitet und tragen nicht zur Reaktion bei.

hexan-Einheiten bestehen dürfte. Ohne Schwierigkeiten ließ sich auch der Ansatz auf 200 ml 1.5 M Ausgangslösung vergrößern. Die Strahlzeit und absorbierte Ladung erhöhen sich dann proportional zur Ansatzgröße.

Anschließend wollten wir den Anwendungsbereich für diesen Reaktionstyp ermitteln. Als Modell für substituierte aromatische Säurechloride wurde das System 3-Methylbenzoylchlorid/Cyclopentan gewählt. In Abb. 3b sind die Produktkonzentrationen als Funktion der Bestrahlungsdauer dargestellt. Produkte aus einer Reaktion an der Methylgruppe wurden nicht gefunden. Allerdings könnte die geringere Gesamtausbeute an (3-Methylbenzoyl)cyclopentan, verglichen mit Benzoylcyclohexan, ein Hinweis auf zusätzliche Polymerisationsreaktionen unter Beteiligung der Methylgruppe sein. Auch aliphatische Carbonsäurechloride reagieren nach demselben Schema, wie das System Propionylchlorid/Cyclooctan zeigt. Den Konzentrationsverlauf von Propionylchlorid und Propionylcyclooctan als Funktion der Bestrahlungszeit zeigt Abb. 3c. Die Reaktionslösung enthält keinen Propionaldehyd. Es ist anzunehmen, daß dieser während der Bestrahlung vollständig verdampft. Aus Bestrahlungen von Benzoylchlorid in Methylcyclohexan und in Cyclohexen geht schließlich hervor, daß die Bevorzugung eines tertiären bzw. allylischen Radikals nicht ausreicht, um die Reaktion in eine Hauptrichtung zu lenken.



3-Alkyl-substituierte Benzoylcycloalkane sind durch Friedel-Crafts-Acylierung nicht direkt zugänglich (Gl. 8); die Synthese aromatischer oder aliphatischer Acylcycloalkane durch Acylierung und Hydrierung entsprechender Cycloalkene versagt schon beim 7-Ring wegen auftretender Gerüstumlagerung²⁾ (Gl. 9). Die strahlenchemische Methode bietet dagegen trotz mäßiger Ausbeuten den Vorteil, synthetisch sonst wenig nutzbare, gesättigte Kohlenwasserstoffe in einstufiger Reaktion zu acylieren.

Herrn Prof. A. Henglein sei für viele wertvolle Anregungen und fruchtbare Diskussionen gedankt, sowie Herrn Dr. E. Janata und Herrn M. Wilhelm für die elektronische Unterstützung bei den Elektronenbeschleuniger-Experimenten.

Experimenteller Teil

Bestrahlungsquellen und Apparaturen

Für die γ -Experimente wurde eine ^{60}Co -Quelle der Firma Nuclear Chemical Plant Ltd. benutzt, die absorbierte Dosisleistung lag bei 360 krad/h. Als Strahlenquelle für die Radiolyse mit beschleunigten Elektronen wurde ein gepulster 4-MeV-Van de Graaff-Elektronenbeschleuniger (Typ K 4000, High Voltage Engineering Corp.) verwendet. Die Pulsbreite betrug 5 μs , die Wie-

derholrate 15 Hz und der am Austrittsfenster gemessene Pulsstrom 0.5 A. Die in der Lösung absorbierten Elektronen wurden zur Dosisbestimmung herangezogen. Dazu war der Kolben mit der zu bestrahlenden Lösung elektrisch isoliert eingespannt und ein Platindraht durch ein Septum in die Lösung geführt. Um Meßstörungen durch ein Aufladen des Glaskolbens zu vermeiden, war dieser außen mit Graphit besprüht und der Graphitbelag mit dem Pt-Draht verbunden worden. Der abfließende Strom wurde mit einem Mikroamperemeter (UIG, Rohde und Schwarz) gemessen und mit einem Schreiber registriert, der an dem Ausgang des Meßgerätes angeschlossen war. Zur Glättung des abfließenden Stromes wurde dem Eingang des Meßgerätes ($R_{\text{ein}} = 1 \text{ k}\Omega$) ein 100- μF -Kondensator parallelgeschaltet. Die absorbierte Ladung wurde durch graphische Auswertung der geschriebenen Strom/Zeit-Kurve ermittelt.

Die γ -Radiolysen wurden mit 15 ml Lösung in 20-ml-Schliffzylindern durchgeführt, die einen Begasungsaufsatz mit Hahn an Ein- und Auslaß besaßen. Vor Beginn der Bestrahlung wurde Argon durch die Lösung geleitet. Für die Bestrahlungen am Elektronenbeschleuniger wurden Dreihalskolben verwendet. Außer dem Septum mit Platindraht trugen sie einen Rückflußkühler, über dessen oberes Ende Argon strömte, und ein spezielles Gaseinleitungsrohr. Letzteres ermöglichte durch zwei Dreivegehähne außer der Argonbegasung auch eine Probenentnahme, ohne daß Luft in den Kolben gelangte. Die Lösung wurde magnetisch gerührt.

Analytik

Die Radiolyseprodukte wurden durch GC- oder HPLC-Vergleich mit authentischem Material sowie durch GC-MS und NMR identifiziert. Die quantitative Bestimmung aller Verbindungen mit ausreichender UV-Absorption wurde mittels HPLC durchgeführt, da die relativ hochsiedenden aromatischen Säurechloride im GC-System teilweise thermolytisch zu Benzilen umgewandelt werden. Wegen der Reaktivität der Säurechloride mit Wasser und Alkohol war die RP-Chromatographie nicht anwendbar. Es wurde auf einer Si-60-Säule (Länge 120 mm, Durchmesser 4.6 mm, Teilchengröße 5 μ) isokratisch mit 3.5% CHCl_3 in Cyclohexan gearbeitet. Lediglich der Benzolgehalt wurde auf einer RP 18-Säule (Länge 250 mm, Durchmesser 4.6 mm, Teilchengröße 10 μ) bestimmt. Die Konzentration der aliphatischen Produkte wurde gaschromatographisch auf einer 3% OV 101/WHP 80 – 100-Stahlsäule (1/8" Durchmesser, 6' Länge) mit Helium als Trägergas bestimmt (Bicyclohexyl isotherm bei 130 °C, die Produkte des Propionylchloridansatzes mit folgendem Temperaturprogramm: 3 min isotherm 80 °C, dann Gradient 25 °C/min bis 230 °C). Der CO-Nachweis erfolgte isotherm auf einer 5-Å-Molekularsiebsäule (80 – 100 mesh, 1/8" Durchmesser, 6' Länge) bei 90 °C.

Es wurden folgende Geräte benutzt: HPLC: Knauer-Pumpe, Typ 5200 mit Spektralphotometer 8500; GC: Varian 3700; NMR: Varian EM 390 (CDCl_3) mit TMS als innerem Standard; MS: Varian MAT 44; Schmelzpunkte: Mettler FP 5.

Darstellung der Acylcycloalkane

(3-Methylbenzoyl)cyclopentan: 80 ml einer 1 M 3-Methylbenzoylchloridlösung in Cyclopentan wurden in der beschriebenen Apparatur 10 min mit Argon begast. Nach 80minütiger Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen unter den genannten Bedingungen und einer absorbierten Ladung von 135 mA wurde das Lösungsmittel und niedrig siedende Produkte im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde destilliert, die Fraktionen mit Sdp. 55 – 105 °C/1 Torr gesammelt (3.44 g), in 200 ml Ether aufgenommen und mit 50 ml 10proz. Ammoniaklösung, anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels ergab eine Kugelrohrdestillation 2.59 g (17%) als farbloses Öl mit Sdp. 105 °C/1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.5\text{--}2.1$ (m; 8H, Ringprotonen), 2.40 (s; 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.7 (m; 1H,

$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), 7.3 (m; 2H, Aromaten-H), 7.85 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 188$ (5%, M^+), 119 (100%, $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$), 91 (19%, $\text{M} - \text{COC}_3\text{H}_7$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.95 H 8.57 Gef. C 82.65 H 8.62

Benzoylcyclohexan wurde analog dargestellt und durch NMR- und Massenspektrum sowie Misch.-Schmp. mit authentischem Material (EGA) identifiziert. Ausb. 21%, Schmp. 56°C (Lit.³) 55–56°C, Misch.-Schmp. 56°C.

Propionylcyclooctan: 80 ml einer 1 M Propionylchloridlösung in Cyclooctan wurden, wie vorher beschrieben, 53 min bestrahlt. Dabei wurden 56 mAs absorbiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr bei 2 Torr destilliert. Die Fraktion bis 90°C ergab nach Redestillation 2 g (16%) als farbloses Öl mit Sdp. 78°C/2 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3-CH_2), 1.2–1.9 (m; 14H, Ringprotonen), 2.45 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_3-CH_2), 2.3–2.8 (m; 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$). – MS: $m/e = 168$ (2%, M^+), 139 (14%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 111 (46%, $\text{M} - \text{COC}_2\text{H}_5$), 69 (100%, C_5H_9), 57 (48%, $\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}$), 55 (47%, C_4H_7).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.45 H 12.06

-
- 1) A. Henglein, Int. J. Appl. Radiat. Isot. **8**, 149 und 156 (1960); K. Wunder, H. Drawe und A. Henglein, Z. Naturforsch., Teil B **19**, 999 (1964); A. Henglein, W. Schnabel und J. Wendenburg, Einführung in die Strahlenchemie, S. 287, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
 - 2) C. W. Schellhammer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/2a, S. 447f., Thieme, Stuttgart 1973.
 - 3) D. H. Hey und O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. **1949**, 3156.

[147/82]