

Reaktionen mit tert.-Butoxyradikalen. I

Die Reaktivität aliphatischer und araliphatischer Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen

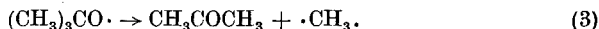
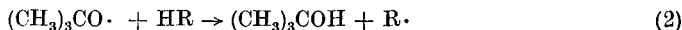
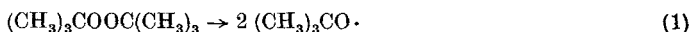
Von K. SCHWETLICK, R. KARL und J. JENTZSCH

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Relative Reaktivitäten substituierter Methane, Äthane und Toluole (Benzylverbindungen) bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale werden bestimmt. Im wesentlichen bedingen Konjugations- und polare Effekte der Substituenten die Reaktionsfähigkeit der genannten Verbindungen. Die Logarithmen der Reaktivitätswerte sind den HAMMETTSchen σ_p -Konstanten der Substituenten proportional, im Verhältnis zum Wasserstoff erhöhen jedoch alle Substituenten unabhängig von ihrer Polarität die Reaktionsfähigkeit. Die Reaktionskonstante ρ beträgt $-2,0$ für Methylverbindungen, $-1,9$ für Äthylverbindungen und $-0,5$ für Benzylderivate.

Wie RALEY, RUST und VAUGHAN¹⁾ zeigen konnten, verläuft die thermische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid (DTBP) in verschiedenen Lösungsmitteln streng nach erster Ordnung, wobei die Spaltung der O—O-Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt (Gl. 1). Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel; in verdünnten Lösungen wird ein induzierter Zerfall nicht beobachtet. Die intermediär aus dem Peroxid entstehenden tert.-Butoxyradikale reagieren in zweierlei Weise. Sie greifen entweder unter Wasserstoffabspaltung und Bildung von tert.-Butanol das Lösungsmittel (RH) an (Gl. 2) oder zerfallen in Aceton und Methylradikale (Gl. 3):



Die Methylradikale dimerisieren unter Bildung von Äthan (Gl. 4) oder spalten ebenfalls Wasserstoffatome aus dem Lösungsmittel ab (Gl. 5):



¹⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1336 (1948).

Das Schicksal der nach Gl. (2) und (5) entstandenen Radikale des Lösungsmittels wird durch ihre Konstitution bestimmt. Man beobachtet Dimerisierungs-, Disproportionierungs-, H-Übertragungs- und Zerfallsreaktionen (vgl. 3. Mitteilung dieser Reihe).

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen (2) und (3), d. h. die Reaktionsweise des tert.-Butoxyradikals, hängt einerseits von der Temperatur, zum anderen von der Reaktivität des Lösungsmittels RH ab. Allgemein begünstigt Temperaturerhöhung den Zerfall des tert.-Butoxyradikals in Aceton und Methylradikal^{1) 2)}. Bei konstanter Temperatur ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_3 ein Maß für die Leichtigkeit, mit der H-Atome des Lösungsmittels durch tert.-Butoxyradikale abgespalten werden. Dieses Verhältnis kann aus den nach Reaktion (2) und (3) entstehenden Mengen tert.-Butanol und Aceton berechnet werden:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{tert.-Butanol}]}{[\text{Aceton}][\text{RH}]} \quad (6)$$

Auf diese Weise wurde von A. L. WILLIAMS, OBERRIGHT und BROOKS³⁾ und von BROOK²⁾ die Reaktivität einer großen Anzahl aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe gegenüber tert.-Butoxyradikalen bei 135 °C bestimmt.

JOHNSTON und G. H. WILLIAMS⁴⁾ und WALLING und JACKNOW⁵⁾ untersuchten mit Hilfe anderer Verfahren die Reaktionsfähigkeit substituierter Toluole gegenüber tert.-Butoxyradikalen bei 110° bzw. 40°C und stellten fest, daß im wesentlichen polare Einflüsse der Substituenten die Reaktivität dieser Verbindungen bestimmen.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit aliphatischer Verbindungen ist dagegen bisher nur wenig bekannt. Lediglich WALLING und JACKNOW⁵⁾ teilen Werte für einige wenige Verbindungen mit. Wir untersuchten daher systematisch eine Reihe von Methyl-, Äthyl- und Benzylverbindungen auf ihre Reaktivität gegenüber tert.-Butoxyradikalen.

Methodik

Zur Bestimmung der Reaktivitäten benutzten wir die oben skizzierte Methode¹⁾: 3–7proz. Lösungen von DTBP in der zu untersuchenden Verbindung wurden in gläserne Bombenrohre eingeschmolzen und in einem

²⁾ J. H. T. BROOK, Trans. Faraday Soc. **53**, 327 (1957).

³⁾ A. L. WILLIAMS, E. A. OBERRIGHT u. J. W. BROOKS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1190 (1956).

⁴⁾ K. M. JOHNSTON u. G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc (London) **1960**, 1446.

⁵⁾ C. WALLING u. B. B. JACKNOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6113 (1960).

Thermostaten 7,5—24 Stunden auf $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$ erhitzt. Aceton und tert.-Butanol bestimmten wir entweder gaschromatographisch (Methode A) oder IR-spektroskopisch (Methode B). Zur Bestimmung von tert.-Butanol in den niederen Alkoholen wurde die refraktometrische Methode von JOFFE und BORISOW⁶⁾ verwandt. Wir analysierten entweder die Reaktionslösungen selbst (Methode 1) oder destillierten vorher das gebildete Aceton und tert.-Butanol über eine kleine Vigreux-Kolonne mit dem Lösungsmittel oder bei hochsiedenden Verbindungen mit zugesetztem Toluol ab (Methode 2). Auf diese Weise ließen sich die höher siedenden Reaktionsprodukte, die sowohl die gaschromatographische als auch die IR-spektroskopische Bestimmung stören bzw. verfälschen können, leicht entfernen. In einigen Fällen wurden nicht die absoluten Konzentrationen an tert.-Butanol und Aceton, sondern nur deren Verhältnis bestimmt. Aus dem analytisch gefundenen Konzentrationsverhältnis von tert.-Butanol und Aceton und der Konzentration des Lösungsmittels RH wurde k_2/k_3 nach Gl. 6 berechnet. Für die dazu nötige Dichte der Lösung bei 135°C setzten wir die Dichte des Lösungsmittels bei dieser Temperatur ein, die durch Extrapolation von Literaturwerten erhalten wurde. Die Dichten einiger Verbindungen bei 135°C bestimmten wir experimentell.

Der mittlere Fehler einer Einzelmessung betrug nach Methode A durchschnittlich $\pm 5\%$, nach Methode B $\pm 10\%$.

Bei einigen Lösungsmitteln ist es nicht möglich, sowohl tert.-Butanol als auch Aceton zu bestimmen, z. B. wenn tert.-Butanol oder Aceton selbst als Lösungsmittel verwendet werden oder wenn das gebildete tert.-Butanol durch Folgereaktionen (s. u.) ganz oder teilweise zerstört wird. In diesen Fällen wurde der fehlende Wert durch Ergänzung zu 100 Mol-% (bezogen auf umgesetztes DTBP) erhalten. Der Fehler eines solchen Wertes vergrößert sich natürlich beträchtlich.

Die Anwendbarkeit der geschilderten Methode ist an verschiedene Voraussetzungen geknüpft:

1. Die Konzentration der reagierenden Verbindung RH muß während der Reaktion konstant sein.
2. Das eingesetzte DTBP und die entstehenden Reaktionsprodukte dürfen selbst nicht mit den tert.-Butoxyradikalen reagieren.
3. Aceton und tert.-Butanol dürfen nicht durch andere Reaktionen gebildet oder verbraucht werden.

Außerdem lassen sich Reaktivitäten verschiedener Verbindungen nur vergleichen, wenn

4. die Geschwindigkeitskonstanten der tert.-Butanol- und Acetonbildung k_2 bzw. k_3 unabhängig von der Konzentration des Lösungsmittels sind und

⁶⁾ B. W. JOFFE u. A. J. BORISOW, Журнал Аналитической Химии (J. analyt. Chem.) **15**, 227 (1960).

5. die Geschwindigkeitskonstante der Acetonbildung k_2 unabhängig von der Art des Lösungsmittels ist.

Die Bedingungen 1 und 2 werden angenähert erfüllt, wenn die Zersetzung des DTBP in hinreichend großer Verdünnung vorgenommen wird. Man kann annehmen, daß die 3. Bedingung erfüllt ist, wenn die Ausbeute an Aceton und tert.-Butanol (bezogen auf umgesetztes DTBP) 100% beträgt. Dabei ist zu bemerken, daß diese Ausbeute zu klein ausfallen kann, ohne daß Bedingung 3 verletzt wird, z. B. wenn tert.-Butoxyradikale in Nebenreaktionen verbraucht werden. Für die Erfüllung der Bedingung 5 ist kein Kriterium bekannt.

Wenn die Voraussetzungen 1, 2 und 4 gelten, sollte die gefundene Reaktivität unabhängig von der Konzentration des DTBP sein. Wie die folgende Tabelle für Diäthylketon als Lösungsmittel zeigt, ist das im Bereich von 4–10 Gew.-% tatsächlich der Fall. Bei geringeren Konzentrationen ist jedoch ein leichtes Ansteigen der Reaktivität unverkennbar.

Tabelle 1

Abhängigkeit von k_2/k_3 für Diäthylketon von der Konzentration des Di-tert.-butylperoxids (135°C, 24 h, Methode A 1)

DTBP (Gew.-%)	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0
k_2/k_3	0,29	0,27	0,26	0,22	0,23	0,22	0,22

Nach RALEY, RUST und VAUGHAN¹⁾ soll auch das Verhältnis von Flüssig- zu Dampfphase, also die Füllung des Bombenrohres, einen beträchtlichen Einfluß auf die Reaktivität haben. Wie Tab. 2 zeigt, konnten wir eine solche Abhängigkeit nicht feststellen. Die auftretenden Abweichungen liegen im Fehlerbereich der Bestimmungsmethode.

Tabelle 2

Einfluß des Verhältnisses von Gas- und Flüssigphase auf die Reaktivität (135°C, 7,5 h, Methode B 1)

Lösungsmittel	Flüssigphase (% des Rohres)	Anfangskonz. DTBP (Gew.-%)	k_2/k_3
Acetophenon	2,5	5,00	0,018
	5	5,00	0,018
	10	5,00	0,018
	15	5,00	0,018
	50	5,00	0,020
	70	5,00	0,022
	80	5,00	0,022
Toluol	20	4,70	0,167
	40	4,70	0,169
	60	4,70	0,172

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

k_2/k_3 für Toluol wurde bereits von WILLIAMS u. a.³⁾ zu 0,29 und von BROOK²⁾ zu 0,22 bestimmt. Der von uns gefundene Betrag (0,17) ist niedriger, entspricht aber besser dem von JOHNSTON und WILLIAMS⁴⁾ angegebenen Relativwert. Die Reaktivitäten von Äthanol und Isopropanol wurden von uns nach verbesserter Methodik zu 0,29 bzw. 0,54⁷⁾ neu bestimmt. Der sehr hohe Wert für Nitromethan ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich diese Verbindung oberhalb 100 °C langsam zersetzt und die dabei entstehenden Produkte die analytische Bestimmung von tert.-Butanol oder Aceton stören.

Die Angaben der Tab. 3 zeigen, daß die relative Reaktivität der untersuchten Verbindungen im wesentlichen durch Konjugations- und polare Einflüsse der Substituenten bestimmt wird. Zunächst erkennt man, daß die

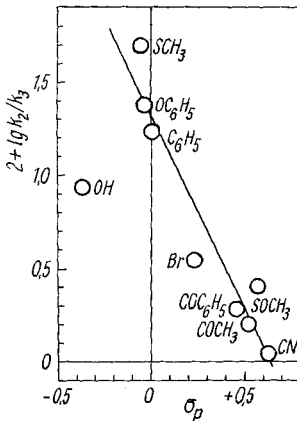


Abb. 1. $\log k_2/k_3$ - σ_p -Diagramm für Methylverbindungen

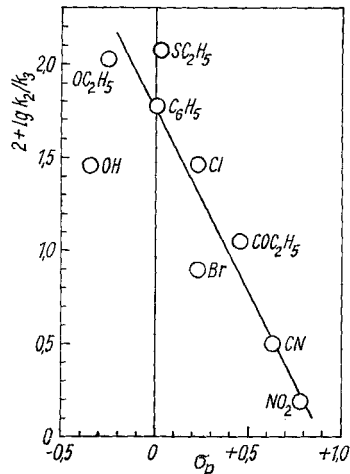


Abb. 2. $\log k_2/k_3$ - σ_p -Diagramm für Äthylverbindungen⁸⁾

Reaktionsfähigkeit einer Benzylverbindung größer ist als die der entsprechenden Äthylverbindung, die wiederum reaktiver als das Methylderivat ist (Ausnahme: Nitromethan > Nitroäthan, s. o.). Dieser Befund ist zu erwarten und stimmt mit den Verhältnissen bei Kohlenwasserstoffen, wie sie von WILLIAMS u. a.³⁾ und von BROOK²⁾ gefunden wurden, überein. Sodann ist festzustellen, daß die Reaktivität durch Elektronendonatorsubstituenten

⁷⁾ In einer vorläufigen Mitteilung⁹⁾ wurde von uns für Isopropanol versehentlich 1,60 angegeben.

⁸⁾ Das Diagramm enthält auch den von BROOK²⁾ bestimmten Wert der relativen Reaktivität des Äthylbenzols ($k_2/k_3 = 0,59$).

⁹⁾ K. SCHWETLICK, W. GEYER u. H. HARTMANN, Angew. Chem. **72**, 779 (1960).

(+M- und +I-Gruppen) erhöht und durch Akzeptorsubstituenten (−M- und −I-Gruppen) erniedrigt wird. Das tert.-Butoxyradikal erweist sich also als nucleophiles Reagens. Trägt man die Logarithmen der (statistisch korrigierten) relativen Reaktivitätswerte k_2/k_3 gegen die HAMMETTSchen σ_p -Konstanten¹⁰⁾ auf, so erhält man für alle drei Verbindungsreihen annähernd Geraden (s. Abb. 1–3), die folgenden Gleichungen gehorchen:

$$\text{Methylverbindungen: } \log k_2/k_3 = -2,05 \sigma_p - 0,68 \quad (7)$$

$$\text{Äthylverbindungen: } \log k_2/k_3 = -1,93 \sigma_p - 0,24 \quad (8)$$

$$\text{Benzylverbindungen: } \log k_2/k_3 = -0,47 \sigma_p - 0,28. \quad (9)$$

Zur Berechnung dieser Gleichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden auch die von BROOK²⁾ bestimmten Werte für Äthylbenzol und Diphenylmethan verwendet. Die Werte für Methanol und Äthanol (nach Tab. 3) wurden nicht berücksichtigt. Die Abweichungen von der Linearität sind im Bereich der Verbindungen mit Elektronendonatorsubstituenten (Alkohole, Äther, Thioäther) am größten. Methanol und Äthanol erfüllen die Beziehungen (7) bzw. (8) überhaupt nicht.

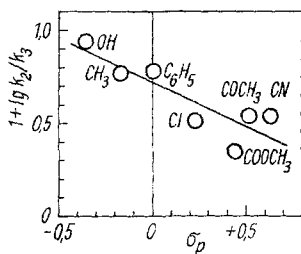


Abb. 3. $\log k_2/k_3$ - σ_p -Diagramm für Benzylverbindungen⁸⁾¹¹⁾

Wie aus den Gleichungen hervorgeht, beträgt die Reaktionskonstante ρ nach HAMMETT $-2,05$ und $-1,93$ für Methyl- bzw. Äthylver-

bindungen und $-0,47$ für Benzylderivate. Die von JOHNSTON und WILLIAMS⁴⁾ und von WALLING und JACKNOW⁵⁾ für die Reaktion substituierter Toluole mit tert.-Butoxyradikalen angegebenen ρ -Werte liegen bei $-0,5$ (110°C) bzw. $-0,83$ (40°C). Die Reaktion von Methyl- und Äthylverbindungen mit tert.-Butoxyradikalen ist damit, wie zu erwarten, gegenüber dem polaren Einfluß von Substituenten bedeutend empfindlicher.

Nach den Gleichungen (7) bis (9) berechnet man für die relative Reaktivität nicht aktivierter Methyl-, Äthyl- und Benzylgruppen ($X = \text{H}$, $\sigma_p = 0$) die Werte $0,21$, $0,58$ bzw. $0,52$. Nach den Daten von WILLIAMS u. a.³⁾ muß man jedoch für die Äthylgruppe im Äthan etwa $0,05$ veranschlagen, und aus der Reaktivität des Toluols (Tab. 3) erhält man experimentell für eine Benzylgruppe den Wert $0,11$. Alle von uns untersuchten Verbindungen sind also reaktionsfähiger als auf Grund polarer Effekte erwartet werden sollte. Offensichtlich stabilisieren daher alle Substituenten unabhängig von ihrer Polari-

¹⁰⁾ Es wurden die von JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 222 (1953), angegebenen Werte verwendet.

¹¹⁾ Das Diagramm enthält auch den von BROOK²⁾ bestimmten Wert der relativen Reaktivität von Diphenylmethan ($k_2/k_3 = 0,61$).

Tabelle 3
 Relative Reaktivitäten aliphatischer Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen (135°C)

Verbindung (RH)	Rkt.-zeit (h)	Analysen- methode ¹⁾	Konz. DTBP ²⁾ (Gew.-%)	Endkonzentrationen			Ausbeute ³⁾ t.-Butanol + Aceton	k_2/k_3
				DTBP (Gew.-%)	t.-Butanol (Gew.-%)	Aceton (Gew.-%)		
Methylverbindungen								
Trimethylamin	24	A 1	5,70	—	5,50	0	96	> 4
Dimethylbenzamid	24	A 2	5,00	—	4,33	0,43	96,5	1,26
Dimethylformamid	24	A 2	4,76	—	3,90	0,23	86	1,19
Dimethylsulfid	24	A 1	5,45	—	5,04	0,38	99	0,98
Essigsäurephenylester	7,5	B 2	5,00	0,38	2,95	1,34	99,5	0,25
Anisol	7,5	B 1	5,00	—	2,21	0,95	—	0,235 ⁴⁾
Toluol	7,5	B 1	4,70	—	2,30	1,36	—	0,170
Methanol	24	1	4,71	—	2,95 ⁵⁾	1,32 ⁶⁾	96	0,086 ⁷⁾
Oxalsäuredimethylester	7,5	B 2	5,00	—	—	—	—	0,068
Nitromethan	24	A 2	6,85	—	1,15	2,88	69	0,068 ⁸⁾
Benzoessäuremethylester	24	A 2	5,00	—	—	—	—	0,051
Dimethylsulfoxid	24	A 2	3,54	—	0	1,77	60	0,05 ⁸⁾
Methylbromid	24	A 1	3,80	—	0	2,20	73	0,035 ⁸⁾
Aceton	24	A 1	4,97	—	1,27	—	—	0,032 ⁹⁾
Acetophenon	7,5	B 1	5,00	0,82	0,40	2,50	87	0,019
Acetonitril	24	A 1	8,03	—	1,12	5,40	98,5	0,011
Äthylverbindungen								
Triäthylamin	24	A 1	3,74	—	3,60	0	96	> 10
Diäthylsulfid	24	A 1	4,05	—	4,07	0,17	104	2,43
Diäthyläther	24	A 1	4,80	—	4,58	0,22	100	2,13
Äthanol	24	A 1	7,53	—	5,81 ⁵⁾	1,14	96,5	0,29

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung (RH)	Rkt.-zeit (h)	Analysen- methode ¹⁾	Konz. DTBP ²⁾ (Gew.-%)	Endkonzentrationen			Ausbeute ³⁾ t.-Butanol + Aceton	k ₃ /k ₃
				DTBP (Gew.-%)	t.-Butanol Gew.-%	Aceton (Gew.-%)		
Äthylchlorid	24	A 1	5,48	—	0,96	1,04	41	0,29 ⁸⁾
Diäthylketon	24	A 2	4,20	—	2,58	1,15	95,5	0,224
Äthylbromid	24	A 1	3,32	—	0,92	1,48	84	0,078 ⁸⁾
Propionitril	24	A 2	6,35	—	1,74	3,83	103,5	0,032
Nitroäthan	24	A 2	4,81	—	0,75	3,31	102	0,015
Benzylverbindungen								
Benzylalkohol	24	A 2	5,00	—	3,97	0,44	89	0,87
Benzoesäurebenzylester	7,5	A 2	5,00	—	—	—	—	0,39
Phenylacetone	7,5	A 2	5,00	—	—	—	—	0,35
Benzyleyanid	7,5	B 2	5,00	—	—	—	—	0,35
Benzylchlorid	24	A 2	5,00	—	2,04	1,13	72	0,32 ⁸⁾
Phenylsäuremethylester	7,5	A 2	—	—	—	—	—	0,225
Verschiedene								
Isopropanol	24	A 1	5,00	—	4,31 ⁵⁾	2,66	152	0,54 ⁹⁾
tert.-Butanol	24	A 1	5,04	—	—	3,43	—	0,020 ⁸⁾

¹⁾ Erklärung s. S. 115. ²⁾ DTBP = Di-tert.-butylperoxid. ³⁾ Bezogen auf umgesetztes DTBP = 100. ⁴⁾ Dieser Wert wurde von W. GEYER bestimmt. ⁵⁾ Bestimmt nach JOFFE und BORISOW⁶⁾. ⁶⁾ Bestimmt nach SCHULTES¹²⁾. ⁷⁾ Dieser Wert wurde von H. HARTMANN bestimmt, vgl. ⁸⁾ Berechnet auf Grund des Acetonwertes. ⁹⁾ Berechnet auf Grund des tert.-Butanolwertes.

¹²⁾ H. SCHULTES, Angew. Chem. **47**, 258 (1934).

tät den Übergangszustand der Reaktion und erhöhen damit die Reaktivität der benachbarten CH-Bindung. Dieser stabilisierende Einfluß sollte darüber hinaus für die meisten untersuchten Gruppen in derselben Größenordnung liegen. Trennt man den Substituenten durch ein gesättigtes C-Atom vom Reaktionszentrum, wie z. B. im tert.-Butanol, so ist keine Konjugation mehr möglich und eine aktivierende Wirkung nicht mehr festzustellen. Auf Grund des nunmehr allein wirksamen induktiven Effektes der OH-Gruppe ist im Gegenteil die Reaktivität einer Methylgruppe im tert.-Butanol auf 0,007 (gegenüber 0,086 im Methanol) erniedrigt.

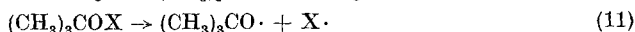
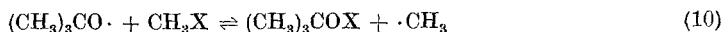
Die Gültigkeit der $\log k_2/k_3 - \sigma_p$ -Beziehung legt weiterhin nahe, daß sterische Effekte auf den Ablauf der Reaktion im wesentlichen von untergeordneter Bedeutung sind.

Es ist möglich, daß die schlechte Korrelation der Reaktivitäten von Verbindungen mit Elektronenonatorsubstituenten (Alkohole, Äther, Thioäther) auf der erhöhten Basizität dieser Verbindungen beruht. Sie können daher, wie RUSSELL¹³⁾ für Aromaten annahm, mit dem tert.-Butoxyradikal π -Komplexe bilden und verringern dadurch dessen Reaktivität. Außerdem ist dann wahrscheinlich die Geschwindigkeitskonstante der Acetonbildung k_3 nicht mehr von der Art des Lösungsmittels unabhängig und die Bedingung 5 (S. 116) nicht mehr erfüllt, so daß man u. U. auch zu hohe Werte für k_2/k_3 erwarten sollte.

Zur Reaktion von tert.-Butoxyradikalen mit Halogenverbindungen

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, beträgt bei der Umsetzung von Nitromethan, Dimethylsulfoxid und allen Halogenverbindungen die Ausbeute an tert.-Butanol und Aceton nur 40–80%. In den Reaktionslösungen wurden Wasser und anorganische Säuren gefunden (bei den Halogenverbindungen die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren).

Eine gaschromatographische Untersuchung des nach der Reaktion von Äthylchlorid mit DTBP erhaltenen Reaktionsgemisches ergab außerdem beträchtliche Mengen Isobutylen und tert.-Butylchlorid. Dieselben Produkte wurden auch von RUSSELL¹³⁾ bei der Umsetzung von DTBP mit Polychlormethanen und Cyclohexan gefunden. Sie sprechen dafür, daß bei der Reaktion von tert.-Butoxyradikalen mit Halogenverbindungen neben der normalen Umsetzung nach Gl. (2) und (3) eine weitere Reaktionsfolge abläuft, z. B.:



X = Halogen

¹³⁾ G. A. RUSSELL, J. org. Chemistry **24**, 300 (1959).

tert.-Butanol reagiert mit der entstehenden Halogenwasserstoffsäure unter Dehydratisierung zu Isobutylene oder unter Veresterung zu tert.-Butylhalogenid.

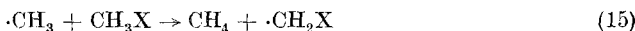
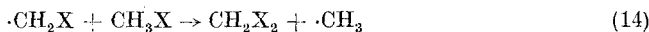
Die Bildung von tert.-Butylhypohalogenit bei der Umsetzung von DTBP mit Halogenverbindungen (Gl. 10) wurde bereits von RUSSELL¹³⁾ vermutet und kürzlich von CADOGAN und DUELL¹⁴⁾ experimentell bestätigt.

Die Prüfung auf Produkte, die durch sauer katalysierte Reaktionen aus Aceton gebildet werden könnten (Mesityloxid, Phoron), fiel negativ aus.

Die bei der Reaktion nach Gl. (2), (5) oder (12) aus der Halogenverbindung gebildeten Halogenalkylradikale, z. B. $\cdot\text{CH}_2\text{X}$, dimerisieren



oder ergeben in einer Kettenreaktion Halogenierungsprodukte (vgl. WEST und SCHMERLING¹⁵⁾):



An Stelle von CH_3X können auch andere im Reaktionsgemisch vorhandene Verbindungen, z. B. Aceton, halogeniert werden. Diese Vorstellungen bestätigend, konnten wir im Destillationsrückstand der Umsetzung von Methylbromid mit DTBP Äthylenbromid, Methylenebromid und Bromaceton nachweisen.

Beschreibung der Versuche

1. Verwendete Substanzen

Di-tert.-butylperoxid wurde nach MILAS und SURGENOR¹⁶⁾ dargestellt. Durch Erhöhung des Molverhältnisses Wasserstoffperoxid: tert.-Butanol von 1:3 auf 1:2 erreicht man eine bessere Ausbeute an DTBP, bezogen auf eingesetztes tert.-Butanol (72% gegenüber 57%). Nach der Destillation über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonnen hatte das DTBP einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3890-1,3895$. $Kp_{30} = 23,5-30^\circ\text{C}$.

Dimethyl- und Diäthylsulfid wurden nach Vorschriften von BÖHME u. a.¹⁷⁾ dargestellt, Methylbromid nach WEINER¹⁸⁾. Die übrigen Lösungsmittel waren im Handel als Reinst- bzw. Reinsubstanzen erhältlich. Siedepunkt und Brechungsindex sämtlicher Produkte stimmten nach der Destillation über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonnen mit den Literaturangaben überein.

2. Methode

Gläserne Bombenrohre von 20–25 ml Fassungsvermögen wurden mit 3–7proz. Lösungen von DTBP in dem zu untersuchenden Lösungsmittel zur Hälfte gefüllt und zugeschmolzen. Die Rohre erhitzen wir 7–24 Stunden in einem gut gerührten Glykolbad mit

¹⁴⁾ J. I. G. CADOGAN u. E. G. DUELL, *J. chem. Soc. (London)* **1962**, 4154.

¹⁵⁾ J. P. WEST u. L. SCHMERLING, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3525 (1950).

¹⁶⁾ N. A. MILAS u. D. M. SURGENOR, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 205 (1946).

¹⁷⁾ H. BÖHME u. Mitarb., *Chem. Ber.* **82**, 426 (1949); *Liebigs Ann. Chem.* **577**, 68 (1962).

¹⁸⁾ N. WEINER, *Org. Syntheses, Coll. Vol. II*, 280 (1943).

temperaturgeregelter elektrischer Heizung auf $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Danach wurden sie zunächst mit Wasser und dann mit Methanol-Kohlensäure abgekühlt und geöffnet.

Die Bestimmung von tert.-Butanol und Aceton wurde entweder in der Reaktionslösung selbst vorgenommen (Methode 1) oder in der Fraktion, die durch Abdestillieren des Lösungsmittels oder zugesetzten Toluols über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne entsteht (Methode 2). Bei dieser Destillation wird die Vorlage mit einer Kältemischung gekühlt. Dabei traten keine Verluste an Butanol und Aceton auf.

In jedem Lösungsmittel wurden mindestens 3 Umsetzungen durchgeführt.

Gaschromatographische Bestimmung von tert.-Butanol und Aceton (Methode A)

Für die gaschromatographischen Analysen wurden kommerzielle Gaschromatographen der Firmen W. Giede¹⁹⁾ und Griffin & George Ltd.²⁰⁾ verwendet. Zur Eichung benutzten wir tert.-Butanol-Aceton-Lösungen bekannten Gehalts. Die Eichkurven wurden an jedem Meßtag neu aufgestellt.

Am Gerät der Firma Giede wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

Säulenlänge: 3 m
Stationäre Phase: Trikresylphosphat auf Diaphorit (1 : 5)
Bewegte Phase: Wasserstoff, 6 l/h
Arbeitstemperatur: $62-70^\circ\text{C}$
Probenmenge: 20–30 μl .

Zum Einspritzen der tiefsiedenden Verbindungen (Trimethylamin, Methylbromid, Äthylbromid) wurde das Dosiergerät auf etwa -10°C abgekühlt.

IR-spektroskopische Bestimmung von DTBP, tert.-Butanol und Aceton (Methode B)

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen führten wir mit dem Ultrarotspektrometer UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, durch.

Als Schlüsselbanden dienen

530 cm^{-1} ,	1720 cm^{-1}	für Aceton
920 cm^{-1}		für tert.-Butanol
873 cm^{-1}		für DTBP,

für die an Hand von Lösungen bekannter Konzentration Eichkurven aufgestellt wurden. Küvette: KBr 0,119 mm. Kompensiert wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel in einer KBr-Küvette konstanter Schichtdicke (0,115 mm).

Refraktometrische Bestimmung von tert.-Butanol

Zur Bestimmung von tert.-Butanol in Methanol, Äthanol und Isopropanol wurde die Methode von JOFFE und BORISOW⁶⁾ angewandt:

Man versetzt in 25-ml-Meßkolben 4–5 g Reaktionslösung mit 1 g genau abgewogenen Benzols (reinst). Die Kölbchen werden in Eis gestellt und vorsichtig 20 ml einer Mischung

¹⁹⁾ Wir danken Herrn SIEGFRIED HELM für die Ausführung der Messungen an diesem Gerät.

²⁰⁾ Wir sind Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. KURT SCHWABE für die freundliche Genehmigung zur Benutzung des Gerätes zu besonderem Dank verpflichtet.

aus konz. Salzsäure und 80proz. Schwefelsäure (2 : 1) zugegeben. Anschließend schüttelt man 5 min, läßt kurz stehen und bestimmt den Brechungsindex der Benzolphase. Mit Hilfe der von JOFFE und BORISOW angegebenen Daten über die Abhängigkeit des Brechungsindex vom tert.-Butanol-Benzol-Verhältnis läßt sich die Konzentration an tert.-Butanol berechnen.

Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1963.