

Es gelang uns nun, durch Zusatz von Azoisobuttersäuredinitril (ABN) als Initiator die Umsetzung wesentlich zu beschleunigen (6-8 Stdn. bei 75-80°), wobei gleichzeitig das Phenyläthylcarbinolacetat reproduzierbar in Ausbeuten von rd. 50 % erhalten wurde. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (110° Bad) beschleunigte die Umsetzung weiterhin (2 Stdn.), erbrachte im Gegensatz zur nicht initiierten Reaktion jedoch eine Verminderung der Ausbeute auf rd. 40-45 % (8).

Phenyläthylcarbinolacetat. Man behandelt die Lösung von 23,5 g frisch destilliertem Styrol in 500 ml abs. Benzol bei einer Badtemperatur von 75-80° unter kräftigem Rühren mit 100 g getrocknetem Bleitetraacetat, wobei man stündlich 250 mg Azoisobuttersäuredinitril zusetzt; nach 6-8 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten des Gemisches wird vom Blei-(II)-acetat abfiltriert und dieses mit wenig abs. Benzol gewaschen. Aus dem Filtrat destilliert man das Benzol über eine kurze Vigreux-Kolonne bei 75 Torr ab. Dabei scheidet sich weiteres Blei-(II)-acetat ab, dasebenfalls abfiltriert wird. Die nachfolgende Destillation im Feinvakuum ergibt als Fraktion von 85-90°/2-3 Torr rd. 20 g Phenyläthylcarbinolacetat, entspr. 49,7 % d.Th. Durch Verseifung mit Natriummethylat in Methanol erhält man Phenyläthylcarbinol, Sdp.₁₆ 105-106°; n_D^{25} 1,5191; Schmp. des p-Nitrobenzoats 65-65,5°.

Der Versuch, die Reaktion auf andere Olefine zu übertragen, gelang lediglich beim 1.1-Diphenyläthylen, aus dem in Ggw. von ABN nach 2 Stdn. 1.1-Diphenylpropanolacetat in fast quantitativer Rohausbeute erhalten wurde (nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther rd. 30 % (9)). Ohne den Zusatz von ABN konnten wir nach 40-60 stdg. Reaktionsdauer nur 50-75 % des Esters isolieren (Reinausbeute rd. 10 %); Lit. (7b) 90 % Rohausbeute). Aus Hexen-(1), Cyclopenten und Cyclohexen wurden im wesentlichen die entsprechenden Allylacetate erhalten (10).

Da sich Bleitetraacetat bei UV-Belichtung bekanntlich radikalisch zersetzt (11), untersuchten wir schliesslich auch seine photochemische Umsetzung mit Styrol. Wir erhielten bei 60° (benzol. Lsg., Heraeus TQ 81) nach 2 Stdn. 19 % an Phenyläthylcarbinolacetat, bei 10° nach 12 Stdn. 16 %. Diese Arbeitsweise ist also der oben beschriebenen klar unterlegen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim 1.1-Diphenyläthylen gemacht; bei 75-80° fielen

nach 7,5 Stdn. 15 % des Carbinolacetats an , bei 20° nach 8 Stdn. 14 %.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Sachbeihilfe.

Literatur:

- 1) IV. Mitt. über Reaktionen mit Bleitetraacetat. - III. Mitt.: H. Kropf u. D. Goschenhofer, Tetrahedron Letters 1968, 239.
- 2) Vergl. R. Criegee in W. Foerst, Neuere Meth. Präp. Org. Chemie, Bd. II, S. 255, 256 (Weinheim 1960).
- 3) G.H. Witham, J. Chem. Soc. (London) 1961, 2232.
- 4) Vergl. R. Criegee, loc. cit. S. 257-258, 263-264.
- 5) R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon u. C. Weis, Chem. Ber. 90, 1070 (1957).
- 6) H. Hock u. H. Kropf, Chem. Ber. 91, 1681 (1958).
- 7a) R. Criegee, loc. cit. S. 257, 266; b) C. Weis, Diss. TH Karlsruhe 1953.
- 8) Die nicht initiierte Reaktion bei 110° ergab nach 22 Stdn. 16 % Phenyläthylcarbinolacetat.
- 9) Schmp. 90°; die Verseifung mit Lithiumaluminiumhydrid ergab 90 % an 1.1-Diphenylpropanol, Schmp. 94°.
- 10) Y. Yukawa u. M. Sakai (Bull. Chem. Soc. Japan 36, 761 (1963) erhielten bei der Umsetzung von Äthylvinyläther mit Blei-(IV)-salzen die Diolester.
- 11) V. Franzen u. R. Edens, Ang. Chem. 73, 579 (1961).