

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 40 674—679 (1967)

## Thermische Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd in Lösung

Tadashi SUEHIRO, Hideki TSURUTA und Shuji HIBINO

*Laboratorium für Chemie, Naturwiss. Fakultät, Gakushuin Universität, Tokyo, Toshima-ku, Mejiro*

(Eingegangen am September 26, 1966)

Benzoylphenylacetylperoxyd zersetzt sich in Benzol anscheinend nach 1. Ordnung und bei 25°C erhält man Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie je  $(2.05 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$ ,  $21.7 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $-5.0 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1}$ . Die Bildung von freien Radikalen während der Zersetzung beträgt, nach der spektroskopischen Bestimmung mittels Diphenylpicrylhydrazyl, erst unter 10 Mol%. Produktanalyse der Umsetzung vom Peroxyd in Lösung durch Gaschromatographie zeigt das Auftreten von Benzyl-Kation und die monomolekulare Entstehung von Benzoesäurebenzylester, und durch Infrarot-Spektrum, die Bildung von Benzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid. Die Zersetzung wird beschleunigt durch Säure unter gleichzeitiger Zunahme des Produktes Diphenylmethanderivates in Aromaten mit Elektron-Donator Substituent, und auch durch die Polarität von Lösungsmitteln. Alle diese bedeuten, dass Peroxyd zerfällt in keiner normaler Weise der homolytischen Spaltung von O—O Bindung, sondern zersetzt sich in drei parallel laufenden Reaktionen 1) zum Benzyl-Kation, 2) zum Benzoesäurebenzylester und 3) zum Benzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid in ungefähr gleichen Massen.

Benzoylphenylacetylperoxyd, das zuerst von Wieland und anderen<sup>1)</sup> hergestellt wurde, wurde zur Untersuchung genommen, um zu wissen, ob das Peroxyd überhaupt in Lösung thermisch Benzyl- und Benzoyloxy-Radikale erzeugen kann. Wieland und anderen<sup>1)</sup> berichteten einfach über die Zersetzung des Peroxydes in Äther unter Bildung von beinahe quantitativen Mengen an Kohlendioxyd und Benzoesäurebenzylester.

## Beschreibung der Versuche

**Benzoylphenylacetylperoxyd.** Das Peroxyd wurde nach der Vorschrift von Wieland und anderen<sup>1)</sup> aus benzopersäures Natrium und Phenylacetylchloride in wässr. Aceton bei  $-5$ — $-10^\circ\text{C}$  hergestellt und nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Vakuum 12 Std bei

$0^\circ\text{C}$  getrocknet. Der Schmp. war  $34$ — $35^\circ\text{C}$  unter Zersetzung. Die Reinheit ist nach Jodmetrie mehr als 96%. Wenn man das Peroxyd in grösseren Menge schnell von der Kälte bis auf ca.  $30^\circ\text{C}$  erwärmt, explodiert es manchmal.

**Kinetische Bestimmung.** Die Reaktion zur kinetischen Untersuchung wurde unter Stickstoff in einem Thermostat ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ) durchgeführt und die Geschwindigkeit wurde durch Jodmetrie mit Natriumjodid in Aceton des zurückgebliebenen Peroxydes ermittelt.

**Produktenanalyse.** Die qualitative und quantitative Analyse von der Produkten ausser Kohlendioxyd und Carbonsäure wurde mit einem Apparat KGL-2 Typ von Hitachi gaschromatographisch ermittelt. Die Säule war 3 m lang mit Silicon D. C. 200 beladen. Die Säule-Temperatur war  $206 \pm 0.5^\circ\text{C}$  und das Leitungsgas war Stickstoff. Die Trennung und Identifizierung von Bibenzyl und *p*-Methyldiphenylmethan voneinander konnte man mit einer Säule von Diasolit-5% Apiezon L erreichen. Die innere Standardsubstanz

1) H. Wieland, T. Ploetz und H. Indest, *Ann.*, **532**, 166 (1937).

TABELLE 1. BESTIMMUNG VON FREIEN RADIKALEN MIT DIPHENYLPKRYLHYDRAZYL BEI 25°C

Lösungs- mittel	DPPH Mol·l <sup>-1</sup>	Peroxyd Mol·l <sup>-1</sup>	opt. Dichte Anfang	opt. Dichte Ende	Radikal Mol%
Benzol	2.62·10 <sup>-5</sup>	4.42·10 <sup>-5</sup>	0.635	0.565	6.6
Anisol	3.84·10 <sup>-5</sup>	1.98·10 <sup>-4</sup>	0.880	0.700	4.0
Toluol	2.54·10 <sup>-5</sup>	1.14·10 <sup>-4</sup>	0.605	0.340	10

war Dibenzyläther. Die authentischen Substanzen zur Identifizierung, Biphenyl, Bibenzyl, Benzylmethyläther, Essigsäurebenzylester, Diphenylmethan, *o*-, *m*-, und *p*-Methoxydiphenylmethan, *p*-Methyldiphenylmethan und Benzoesäurebenzylester, wurden nach der bekannten Methoden hergestellt und waren gaschromatographisch rein. Bei der Darstellung von Diphenylmethanderivaten haben wir zur Reduktion der entsprechenden Benzophenonen U-Ni-B verwendet. Das entwickelte Kohlendioxyd wurde gravimetrisch durch Absorption in Kalilauge bestimmt, zu diesem Zweck hat man 12 Std lang durch das Reaktionsgemisch Stickstoff oder Sauerstoff eingeleitet. Blindprobe zeigt, dass die Bestimmung nach dieser Methode des Kohlendioxydes etwa 10% zu kleinen Werte gibt. Die Carbonsäuren wurden direkt mit Alkali titriert.

**Bestimmung von freien Radikale mit Diphenylpikrylhydrazyl.** Zu einer Lösung von Diphenylpikrylhydrazyl in Benzol, Toluol und Anisol trägt man Peroxyd ein und die Abnahme des Hydrazyls ermittelt man spektroskopisch nach 20-fach Verdünnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzol. Ohne Zusatz.

Die Zersetzung vom Peroxyd

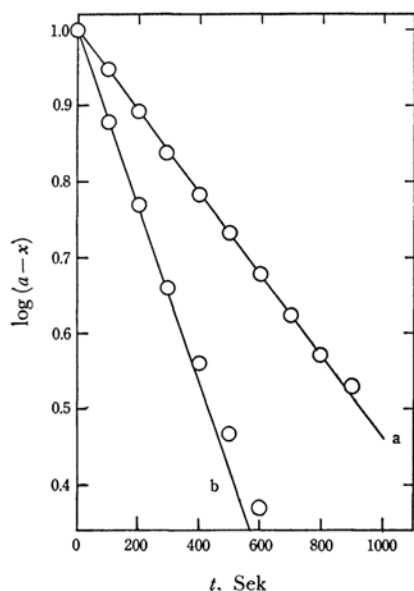


Abb. 1. Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd anscheinend 1. Ordnung in Benzol bei 25°C. a) ohne Zusatz b) mit Trichloressigsäure 1.53·10<sup>-2</sup> Mol·l<sup>-1</sup>

in Benzol verläuft anscheinend bis zur ca. 70%igen Umsetzung nach der 1. Ordnung, aber die Abweichung von der 1. Ordnung wird auffallend wenn starke Säure wie Trichloressigsäure dabei ist (Abb. 1). Geschwindigkeitskonstanten anscheinend 1. Ordnung  $k_{ap}$  sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

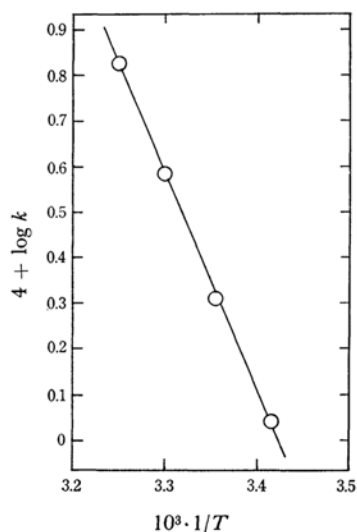


Abb. 2. Arrhenius Komplot der Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd in Benzol.

TABELLE 2. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ANSCHEINEND 1. ORDNUNG  $k_{ap}$  DER ZERSETZUNG VOM PEROXYD IN BENZOL

Temperature, °C	$k_{ap} \cdot 10^4$ Sek <sup>-1</sup>
20	1.10 ± 0.01
25	2.05 ± 0.04
30	3.88 ± 0.09
35	6.67 ± 0.16

Aus dem Arrheniusschen Komplot (Abb. 2) erhält man die Aktivierungsenergie 21.7 kcal·Mol<sup>-1</sup> und Aktivierungsentropie -5.0 cal·Grad<sup>-1</sup>, die beiden stimmen mit keinen normalen Werten von Zersetzung 1. Ordnung mit homolytischer O-O Spaltung, weil sie bei Benzoylperoxyd je 30 kcal·Mol<sup>-1</sup> und +5 cal·Grad<sup>-1</sup> sind.<sup>2)</sup> Sie

2) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3737 (1950); A. T. Blomquist und A. J. Buselli, *ebenda*, **73**, 3883 (1951), S. G. Cohen, *ebenda*, **67**, 17 (1945).

sind vielmehr ähnlich wie bei Bisphenylacetylperoxyd,<sup>3)</sup> das zerfällt autokatalytisch ziemlich schnell schon bei Zimmertemperatur mit Aktivierungsenergie von 18 kcal·Mol<sup>-1</sup>.

**Zersetzung in der Gegenwart von Carbonsäure.** Die Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd wird durch Carbonsäure beschleunigt, wie es in Tabelle 3 und Abb. 3 ersichtlich ist.

TABELLE 3. KATALYTISCHE WIRKUNG VON CARBONSÄURE IN DER GESCHWINDIGKEIT DER ZERSETZUNG VON BENZOYLPHENYLACETYLPEROXYD IN BENZOL BEI 25°C

Carbonsäure	Mol l <sup>-1</sup>	$k_{ap} \cdot 10^4$ , Sek <sup>-1</sup>
Essigsäure	0.957	2.90 ± 0.04
	1.19	3.15 ± 0.05
	3.82	3.66 ± 0.08
Monochloressigsäure	0.088	3.36 ± 0.06
	0.264	4.54 ± 0.14
	0.440	5.77 ± 0.14
Dichloressigsäure	0.023	4.73 ± 0.20
	0.047	6.52 ± 0.24
	0.097	7.76 ± 0.11
Trichloressigsäure	0.00512	2.81 ± 0.17
	0.0153	4.02 ± 0.23
	0.0255	6.38 ± 0.30

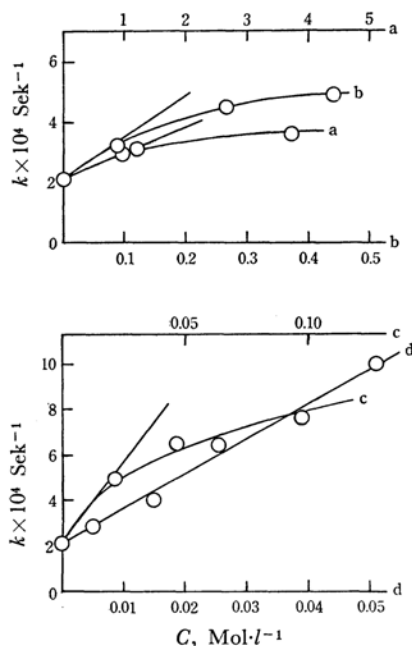


Abb. 3. Einfluss der Carbonsäure auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd in Benzol bei 25°C. a) Eisessig b) Monochloressigsäure c) Dichloressigsäure d) Trichloressigsäure.

Obwohl die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Säurekonzentration nicht ganz linear ist, kann man wohl  $k_{ap}$  in zwei in der Weise zerlegen, wie  $k_{ap} = k_0 + k_a(\text{HA})$ , und für  $k_0$  und  $k_a$  erhält man für Essigsäurederivaten folgenden Werten;

$$k_0, \text{Sek}^{-1}: 2.05 \cdot 10^{-4}$$

$$k_a, \text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}:$$

$$9.25 \cdot 10^{-5} \text{ für Eisessig}$$

$$1.49 \cdot 10^{-3} \text{ für Monochloressigsäure}$$

$$1.17 \cdot 10^{-2} \text{ für Dichloressigsäure}$$

$$1.57 \cdot 10^{-2} \text{ für Trichloressigsäure}$$

Die Auftragung  $\log k_a$  gegen  $\log K$  (Dissoziationskonstant der Carbonsäure) gibt beinahe eine gerade Linie ausser Trichloressigsäure (Abb. 4), die Abweichung bei der anscheinend aus der starken Assoziation der Carbonsäure in Benzol herkommt. Weil  $k_a$  bei Eisessig nicht so gross ist, kann man annehmen, dass die Zersetzung vom Peroxyd ohne Zusatz in Benzol fastgar nicht durch die gebildete Carbonsäure beeinflusst wird.

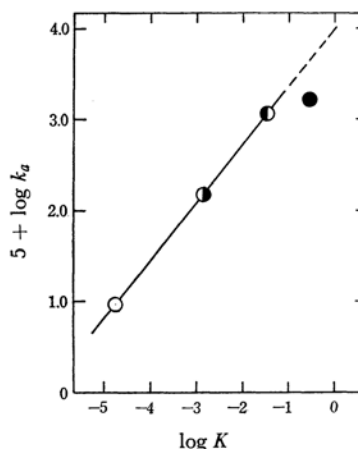


Abb. 4. Bönstedt Zusammenhang der Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd. ○: Eisessig, ◐: Monochloressigsäure, ●: Dichloressigsäure, ●: Trichloressigsäure.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit in polaren Lösungsmittel wie in Methanol ist ungefähr 10 Mal grosser als die in Benzol, und man erhält  $k_{ap}$ :  $1.91 \cdot 10^{-3} \text{ Sek}^{-1}$  bei 25°C.

**Produktenanalyse.** Weil es bekannt wurde, dass die Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd keine Reaktion mit reiner homolytischer Spaltung von O-O Bindung ist, haben wir die Produkten in Lösungsmitteln bei 25°C untersucht. Die Produkten und ihre Ausbeuten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Im Chromatogram findet man ausserdem Diphenyl (2% bei der Zersetzung in Benzol unter Stickstoff) und Benzylalkohol bei allen. Die Materialbilanz in der Tabelle ist in allgemeinen

3) J. E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3809 (1950).

TABELLE 4. ZERSETZUNGSPRODUKTEN IN LÖSUNGSMITTELN BEI 25°C UNTER DURCHLEITEN VON STICKSTOFF ODER SAUERSTOFF. AUSBEUTE IN Mol% PRO Mol PEROXYD\*

Lösungs- mittel	Atmosphäre	Kohlen- dioxid	Carbon- säure	Benzoessäure- benzylester	Benzyl- derivat
Anisol	N <sub>2</sub>	66.1	38.3	56.4	<i>o</i> - 22.0 <sup>a)</sup> <i>p</i> - 10.8 <sup>b)</sup>
Toluol	N <sub>2</sub>	59.8	55.4	39.5	<i>p</i> - 18.3
	O <sub>2</sub>	46.6	0	54.1	<i>p</i> - 9.0
	N <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	—	—	71.4	<i>p</i> - 31
Benzol	N <sub>2</sub>	69.8	69.8	42.8	6.9 <sup>d)</sup>
	O <sub>2</sub>	55.9	0	51.4	6.5
	N <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	—	—	62.5	4.4
	N <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	70.1	—	37.4	22.1
Chlorbenzol	N <sub>2</sub>	61.2	52.0	46.8	Spuren
Nitrobenzol	N <sub>2</sub>	66.8	47.5	40.3	0
Methanol	N <sub>2</sub>	110.9	82.5	Spureu	22.4 <sup>g)</sup>
Eisessig	N <sub>2</sub>	81.7	—	3	43.7 <sup>h)</sup>

\* Peroxyd-Konzentration war, wenn nicht bezeichnet ist, durchschnittlich  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l<sup>-1</sup>.

a) *o*- und *p*-Methoxydiphenylmethan

b) *p*-Methyldiphenylmethan

c) Bei 100—105°C.

d) Diphenylmethan

e) Bei der 5 Fach Verdünnung

f) Mit Trichloressigsäure,  $2.5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l<sup>-1</sup>.

g) Benzylmethyläther

h) Essigsäurebenzylester

nicht gut. Am besten ist mit dem Anisol, wobei nur 34%iges Kohlendioxid fehlt, und durchschnittlich 40—50%ige Benzyl-Gruppe und 30—40% Kohlendioxid zu wenig sind. Unter Sauerstoff ist beinahe eine Hälfte des angesetzten Peroxydes weg. Über diese Umstände schreiben wir nachher. Immerhin steigt die Ausbeute an den Diphenylmethanderivaten mit der Reaktivität der Aromaten gegen elektrophilen Reagenzien und die Substitution findet statt an der *o*- oder *p*-Stellung und keinen *m*-Isomer konnten wir isolieren. Die Ausbeute an Diphenylmethanderivat wird bedeutend vergrößert durch die Zugabe von Säure. Dass die Sauerstoffatmosphäre keinen Einfluss auf die Ausbeute an Diphenylmethanderivaten ausübt, stützt den ionischen Mechanismus in der Bildung von Diphenylmethanen, und zwar Diphenylmethanen werden bei der Einwirkung von Benzyl-Kation auf Lösungsmitteln gebildet und die Erzeugung von Benzyl-Kation wird durch Säure beschleunigt. Die Bildung von Benzylmethyläther oder Essigsäurebenzylester in Methanol oder Eisessig kann man nach dem Mechanismus gut verstehen.

Wie es in der Tabelle ersichtlich ist, findet man keine bedeutende freie Radikale Reaktion während der Zersetzung vom Peroxyd, nur die Bildung von Diphenyl (2%) bei Benzol kann man als Radikale Reaktion betrachten. Die quantitative Bestimmung der Radikale mittels Diphenylpikrylhydrazyls konnte feststellen, dass die freie

Radikale Erzeugung etwa 10 Mol% oder weniger ist (Tabelle 1). Die Umsetzung bei 100—105°C in Toluol war auch nicht erfolgreich in der Bildung von *o*- und *m*-Methyldiphenylmethan ausser *p*-Isomer, diese drei Isomeren könnte man erwarten, wenn es einmal in Toluol Benzyl Radikal erzeugt wird.

Die Ausbeute in Benzoessäurebenzylester in Benzol wird nicht vermindert durch 5 Fach Verdünnen, in Gegenteil nimmt zu, das bedeutet, dass der Ester hauptsächlich intramolekular aus Peroxyd entsteht. Und sie bleibt fast dieselbe trotz der 3 Fach grossen Zersetzungsgeschwindigkeit in der Gegenwart von Trichloressigsäure. Bei der Säure-katalysierten Zersetzung vom Peroxyd kann man sich eine induzierte Reaktion vom Peroxyd durch Benzyl Kation vorstellen, die zum Benzoessäurebenzylester führt. In der Gegenwart von Säure wird wahrscheinlich die intramolekulare Ester-Bildung unterdrückt, statt dessen tritt die durch Benzyl Kation induzierte Zersetzung vom Peroxyd zum Benzylester auf, und die Ausbeute an dem Ester bleibt zufällig unverändert. In Methanol und Eisessig wird wahrscheinlich durch ihre Polarität heterolytische Spaltung vom Peroxyd beschleunigt und wird die intramolekulare Ester-Bildung von weniger Bedeutung. Einige Zunahme der Ester-Ausbeute bemerkt man in der Umsetzung unter Sauerstoff. Über diese Verhältnisse, erhält man, zusammen mit der mangelhaften Materialbilanz der Tabelle 4, einige Kenntnisse aus der

Infrarot Untersuchung der Reaktionsmischung.

Die qualitative Infrarot Absorption der Reaktionsmischung wird in Tabelle 5 aufgestellt. Man findet fast gar keinen Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid bei der Umsetzung unter Stickstoff ausser in Chlorbenzol, aber doch Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure. Dagegen werden unter Sauerstoff in Toluol und Benzol Kohlensäureanhydrid aber kein oder nur wenig Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure. Nun ist es auch sicher, dass Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid bei der Einwirkung von Benzoesäure unter Reaktionsbedingungen in Kohlendioxyd, Benzylalkohol und Benzoesäureanhydrid zerfällt. Wenn also während der Umsetzung vom Peroxyd Benzoesäure viel genug gebildet wird, so findet man keinen Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid mehr in der Reaktionsmischung am Ende, wenn auch der Kohlensäureanhydrid unterwegs erzeugt wurde. Wenn die Ausbeute in Benzoesäure kleiner ist als die von Kohlensäureanhydrid, so wird die Benzoesäure alle in Benzoesäureanhydrid und Benzylalkohol verwandelt und überlebt noch Kohlensäureanhydrid. Auf diesem Grunde gibt es darüber keinen Zweifel, dass man in der Reaktionsmischung gar keine oder nur wenige Benzoesäure sieht, wenn Kohlensäureanhydrid dabei ist. Bei der Umsetzung vom Peroxyd unter Sauerstoff nimmt die Benzoesäure-Ausbeute ab, oder nimmt die von Kohlensäureanhydrid zu, den Grund wissen wir noch nicht genau, und bleibt Kohlensäureanhydrid in der Reaktionsmischung zurück. Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid andererseits zerfällt in der Hitze beinahe quantitativ in Kohlendioxyd und Benzoesäurebenzylester.<sup>4)</sup> Wenn

TABELLE 5. INFRAROT ABSORPTION DER ZERSETZUNGS-  
MISCHUNG VOM PEROXYD IN LÖSUNG

Lösungs- mittel	Atmos- phäre	Absorption bei, $\text{ccm}^{-1}$			
		1800 <sup>a)</sup>	1785 <sup>b)</sup>	1720 <sup>c)</sup>	1690 <sup>d)</sup>
Anisol	N <sub>2</sub>	—	+	+	+
	O <sub>2</sub>	—	+	+	+
Toluol	N <sub>2</sub>	—	+ <sup>e)</sup>	+	+
	O <sub>2</sub>	+	—	+	+ <sup>e)</sup>
Benzol	N <sub>2</sub>	—	+	+	+
	O <sub>2</sub>	+	—	+	—
Chlorbenzol	N <sub>2</sub>	+	+	+	—
Nitrobenzol	N <sub>2</sub>	—	+	+	+

a) Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid

b) Benzoesäureanhydrid

c) Benzoesäurebenzylester

d) Benzoesäure

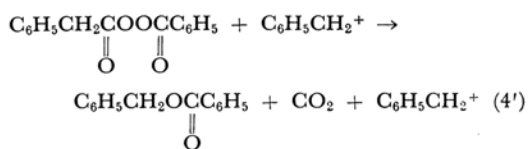
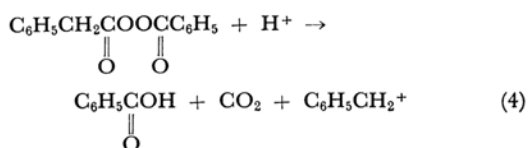
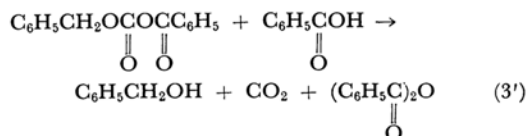
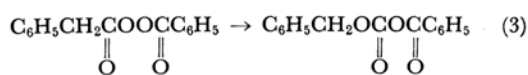
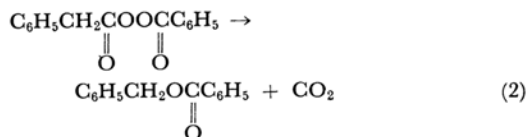
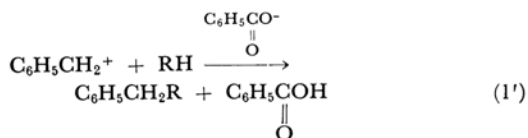
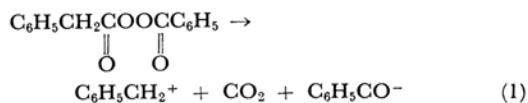
e) Nur wenig

4) D. S. Tabll, E. J. Longosz, *J. Org. Chem.*, **24**, 774 (1959); T. B. Windolz, ebenda, **23**, 2044 (1958); J. T. Edward, H. S. Chang und S. A. Samad, *Can. J. Chem.*, **40**, 804 (1962).

also in der Reaktionsmischung Kohlensäureanhydrid da ist, wird die gaschromatographisch ermittelte Ausbeute vom Benzoesäurebenzylester um so mehr.

Wir haben Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid durch Einwirkung von Chlorameisensäurebenzylester auf Benzoesäure in der Gegenwart von Triäthylamin hergestellt. Der Ester ist flüssig, aber lässt sich nicht reinigen wegen der Zersetzlichkeit in der Hitze: Vakuum Destillation unter  $10^{-3}$  mmHg war auch ohne Erfolg und zersetzt sich in den Benzoesäurebenzylester. Bei der gaschromatographischen Prüfung von dem Ester, findet man Signalen von Benzoesäurebenzylester und Benzylalkohol, wir konnten aber diese Verhältnisse nicht quantitativ ermitteln. Benzoesäureanhydrid, den man in der Infrarot Untersuchung bemerkt, kann man durch Gaschromatographie nicht bestimmen, weil er in dem Chromatogram überhaupt nicht hervortritt. Diese Tatsachen verursachen hauptsächlich die mangelhafte Materialbilanz von Benzoyloxy- und Benzyl-Gruppen und die Unsicherheit der Ausbeute von Benzoesäurebenzylester, wenn Kohlensäureanhydrid da ist.

Zusammenfassend kann man wohl die Zersetzung vom Peroxyd in folgender Weise formulieren:



Die katalytische Wirkung von Säure in der Zersetzung von Peroxyden ist schon bekannt bei 4-Methoxy-4'-nitrobenzoylperoxyd,<sup>5)</sup> 4-Methoxy-3', 5'-dinitrobenzoylperoxyd<sup>6)</sup> oder Bisphenylacetylperoxyd,<sup>3)</sup> bei denen linealen Zusammenhang zwischen  $\log k_a$  und  $\log K$  es gibt. Und Leffler<sup>5)</sup> und Denney<sup>7)</sup> haben schon mal gezeigt, dass während der Zersetzung von 4-Methoxy-4'-nitrobenzoylperoxyd, 4-Methoxybenzylkohlenensäure-4-nitrobenzoesäureanhydrid gebildet wird. Neulich hat Green<sup>8)</sup> auch ähnliche Kohlenensäureanhydrid-Bildung bei 4-Brombenzoylphenylacetylperoxyd gefunden. Die Zersetzung von Benzoylphenylacetylperoxyd ist wieder so wie die der oben zitierten asymmetrischen Peroxyden und die Reak-

tion verläuft hauptsächlich in drei Richtungen, 1. in die heterolytische Spaltung in Benzyl Kation, Kohlendioxyd und Benzoat Anion (1), dessen Benzyl Kation weiter mit Lösungsmittel reagieren kann (1'), 2. in die intramolekulare Reaktion zu Benzoessäurebenzylester und Kohlendioxyd (2), und 3. in die Umlagerung zu Benzylkohlenensäurebenzoesäureanhydrid (3). Alles zusammen macht in der Kinetik Zersetzung der anscheinend 1. Ordnung. Die negative Aktivierungsentropie kommt aus den Reaktionen (2) und (3). Der Kohlenensäureanhydrid wird in Benzylalkohol, Kohlendioxyd und Benzoessäureanhydrid verwandelt, wenn Benzoessäure dabei ist (3'). Katalytische Wirkung von Säure erfolgt in der Umwandlung vom Peroxyd zu Benzoessäure, Kohlendioxyd und Benzyl Kation (4), und Benzyl Kation kann nicht nur Lösungsmittel sondern auch Peroxyd angreifen (4'). Frei Radikale Reaktion verläuft nur unterhalb 10%, man konnte darüber nicht eingehend wissen als der Bildung von Diphenyl in ca. 2%.

5) J. E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 67 (1950).  
6) J. E. Leffler und C. C. Petropoulos, ebenda, **79**, 3068 (1959).

7) D. B. Denney, ebenda, **78**, 590 (1956); D. B. Denney und M. A. Greenbaum, ebenda, **79**, 979 (1957).

8) F. D. Green, ebenda, **85**, 2080 (1964).