

Organische Peroxide, XVII¹⁾Darstellung und Thermolyse von α -Cyanperoxycarbonsäure-*tert*-butylesternChristoph Rüchardt²⁾* und Rüdiger PantkeOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 19. März 1973

α -Cyanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester wurden dargestellt, ihre Thermolyse wurde kinetisch und präparativ untersucht. In allen Beispielen wurde Homolyse nachgewiesen, die α -Cyangruppe übt dabei einen zerfallshemmenden Einfluß, im Vergleich mit den unsubstituierten Peroxycarbonsäureestern aus. Dies wird durch einen polaren Substituenteneffekt und eine nur geringe Dehnung der C- α —CO-Bindung im Übergangszustand des Peroxysäureester-Zerfalls gedeutet. Eine allgemeine Beziehung zwischen dem Einfluß von α -Methylgruppen auf die Peroxysäureester-Fragmentierung und den *Taft*schen σ_I -Konstanten wird aufgezeigt.

Organic Peroxides, XVII¹⁾Preparation and Thermolysis of *tert*-Butyl α -Cyanoperoxycarboxylates

A series of *tert*-butyl α -cyanoperoxycarboxylates was prepared. The kinetics and products of their homolysis were investigated. α -Cyano groups exert a rate retarding effect in comparison to the unsubstituted peroxycarboxylates. This is interpreted by only little stretching of the C- α —CO-bond in the transition state and by the influence of a polar substituent effect. A general relationship between the rate enhancing effect of α -methyl groups on peroxyester decompositions and *Taft*'s σ_I -constants was observed.

Die Zusammensetzung des Produktgemisches radikalischer Kettenreaktionen wird durch die Selektivität desjenigen Ketten schritts, der zur Bildung von Alkylradikalen führt, vorherbestimmt, da verschiedene substituierte Alkylradikale eine unterschiedliche Bildungstendenz besitzen. Entsprechend hängen die Thermolysegeschwindigkeiten von Initiatoren, die unter Bildung von Alkylradikalen zerfallen, stark von der Struktur der Alkylreste ab. Sterische und elektronische Substituenteneinflüsse haben dabei ebenso Bedeutung, wie konformativ e Effekte und Spannungseffekte im Grundzustand^{3,4)}. Ihre Bedeutung kann jedoch, je nach der Lage des Übergangszustandes

¹⁾ XVI. Mitteil.: W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

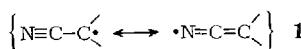
²⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

³⁾ C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970).

⁴⁾ C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Gölzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinne und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Appl. Chemistry, Bd. 4, Special Lectures, Butterworths, London 1971.

der Radikalbildung auf der Reaktionskoordinate^{3,4)} von Reaktion zu Reaktion stark verschieden sein. Aus dem systematischen Studium sterischer und elektronischer Effekte auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit kann man daher ein vertieftes Verständnis der Charakteristik von Radikalbildungsreaktionen erhoffen.

Besonderes Interesse kommt in diesem Zusammenhang der Nitrilgruppe als Substituent zu, da sie einerseits stark induktiv elektronenanziehend wirkt ($\sigma_1 = 0.53$)⁵⁾, andererseits ein Radikalzentrum in α -Stellung durch Mesomerie **1** stabilisiert⁶⁾.



Ihr Einfluß auf die Bildungstendenz von Alkyradikalen kann sehr unterschiedlich sein.

So wurde die C—H-Bindungsenergie in Acetonitril massenspektroskopisch zu ≈ 79 kcal/mol bestimmt⁷⁾ und thermochemisch zu 86 ± 3 kcal/mol berechnet⁸⁾. Durch Vergleich mit der C—H-Bindungsenergie des Äthans (98.0 kcal/mol)⁸⁾ errechnet sich eine Stabilisierungsenergie des Cyanmethylradikals von 12 bzw. 19 kcal/mol. Damit im Einklang erfolgt die Thermolyse des 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbernsäuredinitrils ($t_{1/2} = 1$ h bei 170°C)⁹⁾ wesentlich schneller als die von Dicumyl ($t_{1/2} = 1$ h bei 240°C)¹⁰⁾. Besonders auffallend ist die zerfallsfördernde Wirkung der α -Nitrilgruppe in Azoalkanen. Azoisobutyronitril¹¹⁾ thermolysiert bei 60°C um den Faktor $7 \cdot 10^6$ rascher als Azoisobutan¹²⁾. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen, deren Übergangszustände den entstehenden α -Cyanalkyradikalen nahestehen^{3,4)} und daher durch Mesomerie **1** stabilisiert werden, wirkt die Nitrilgruppe bei der Chlorierung desaktivierend auf α -ständigen Wasserstoff¹³⁾. Der reaktionshemmende polare Effekt^{3,14)} dominiert; die C—H-Bindung ist im Übergangszustand der Chlorierung erst wenig gedehnt. In Übereinstimmung damit steht die auf Äthan bezogene relative Reaktivität des Acetonitrils gegenüber Phenyl- ($k_{\text{rel}} = 2.6$)¹⁵⁾ oder *p*-Nitrophenylradikalen ($k_{\text{rel}} = 1.1$)¹⁶⁾ bei der exothermen H-Übertragung.

Wir haben uns mit dem Einfluß α -ständiger Cyangruppen auf die Thermolyse von Peroxycarbonsäureestern **2** befaßt, da die Wirkung polarer¹⁷⁾, radikalstabilisierender¹⁸⁾ und sterischer Effekte^{3,4)} auf diese Reaktion gut untersucht ist. Zerfallsweg A wird vor allem durch Substituenten, die elektronenliefernde Wirkung besitzen,

⁵⁾ C. D. Ritchie und W. F. Sager, Progr. Phys. Org. Chem. **2**, 323 (1964); R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 709 (1963).

⁶⁾ H. Fischer, Z. Naturforsch. **19A**, 866 (1964); **20A**, 428 (1965).

⁷⁾ R. F. Pottie und F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4737 (1961).

⁸⁾ J. A. Kerr, Chem. Rev. **66**, 496 (1966).

⁹⁾ L. I. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2677 (1967).

¹⁰⁾ K. Ziegler und W. Deparade, Liebigs Ann. Chem. **567**, 123 (1960).

¹¹⁾ J. P. van Hook und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 779 (1958).

¹²⁾ S. F. Nelson und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 137 (1966).

¹³⁾ D. F. McMillen, D. M. Golden und S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4403 (1972); M. L. Poutsma, in E. S. Huyser, Methods in Free Radical Chemistry, Bd. 1, S. 79, Marcel Dekker, New York 1969.

¹⁴⁾ S. a. A. A. Zavitsas und J. A. Pinto, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7390 (1972).

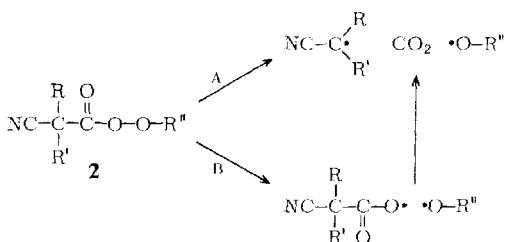
¹⁵⁾ R. F. Bridger und G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3754 (1963).

¹⁶⁾ W. A. Pryor, K. Smith, J. T. Echols und D. L. Fuller, J. Org. Chem. **37**, 1753 (1972).

¹⁷⁾ Neueste Literatur: C. Rüchardt und R. Panke, Liebigs Ann. Chem. **762**, 83, 88 (1972).

¹⁸⁾ P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958); P. D. Bartlett, Experientia Suppl. VII, 275 (1957).

und in geringerem Maße durch solche, die das entstehende Radikal elektronisch zu stabilisieren vermögen, gefördert. Fehlen solche Substituenten oder finden sich im Percarbonsäureteil der Ester elektronenanziehende Gruppen, so wird Zerfalls weg B vorherrschen. Homolytische Fragmentierung A gibt sich immer durch eine



	R	R'	R''
2a	H	H	C(CH ₃) ₃
b	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃
c	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃

erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit zu erkennen. Aus dem Studium sterischer Effekte wurde zusätzlich geschlossen^{3,4,19)}, daß im Übergangszustand der Fragmentierung A die C- α -CO-Bindung erst vergleichsweise wenig gedehnt ist, so daß radikalstabilisierende Substituenteneffekte die Fragmentierungsgeschwindigkeit der Peroxysäureester viel weniger stark beeinflussen, als z. B. die der Azoalkane^{3,4,19)}.

Die α -Cyanperoxycarbonsäureester **2a–c** wurden aus den Säurechloriden und *tert*-Butylhydroperoxid in Methylenchlorid mit Pyridin dargestellt, durch Chromatographie und Tieftemperaturkristallisation gereinigt und durch Analysen und Spektren charakterisiert. Die Geschwindigkeit ihrer Thermolyse wurde IR-spektroskopisch an Hand der Abnahme der typischen Peroxyester-Carbonylbande zwischen 1742 und 1790 cm^{-1} in Äthylbenzol gemessen (s. Tab. 1). Zusatz des Inhibitors 2,6-Di-*tert*-butylphenol beeinflußte die Zerfallskonstanten nicht (s. Tab. 5), womit induzierter Zerfall ausgeschlossen ist¹⁷⁾. Auch die Polarität des Lösungsmittels (Decalin, 1,4-Dichlorbutan, Benzonitril) hatte fast keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Tab. 5). Dies schließt einen konkurrierenden ionischen Zerfall aus, der vor allem bei Peroxyestern starker Säuren bekannt ist²⁰⁾. Der radikalische Verlauf der Thermolyse wurde durch Anwendung einer zweiten kinetischen Methode gesichert. Die Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale bei der Thermolyse von **2a–c** wurde durch Zusatz von Jod²¹⁾ oder des Koelsch-Radikals²²⁾ an Hand der Konzentrationsabnahme der Radikalabfänger spektroskopisch bestimmt²⁰⁾ (s. Tab. 2).

¹⁹⁾ P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Chem. Ber. **104**, 3429 (1971); J. Hinz und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **765**, 94 (1972).

²⁰⁾ C. Rüchardt und H. J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

²¹⁾ P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1753 (1960).

²²⁾ C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3386 (1932); R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Monatsh. Chem. **95**, 3 (1964).

Tab. 1. Extrapolierte Zerfallskonstanten der Peroxycarbonsäureester $R^1R^2R^3C\cdot COO-OC(CH_3)_3$ bei 120°C (IR-spektroskopisch bestimmt)

R^1	R^2	R^3	$k_{IR}^{120^\circ C}$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)	Lit.
CN	H	H	$6.3 \cdot 10^{-7}$ ^{a)}	45	27	—
CN	CH ₃	H	$2.1 \cdot 10^{-4}$ ^{a)}	26	-10	—
CN	CH ₃	CH ₃	$8.1 \cdot 10^{-4}$ ^{a)}	25	-11	—
H	H	H	$1.4 \cdot 10^{-4}$ ^{b)}	37	17	23)
H	1-Pentyl	H	$2.3 \cdot 10^{-4}$ ^{c)}	32	9	24)
H	CH ₃	CH ₃	$2.7 \cdot 10^{-3}$ ^{b)}	33	14	25)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$4.2 \cdot 10^{-2}$ ^{b)}	29	9	18)

^{a)} In Äthylbenzol. ^{b)} In Chlorbenzol. ^{c)} In Nitrobenzol.Tab. 2. Zerfallskonstanten der Peroxycarbonsäure-*tert*-butylester **2a**–**c** in Äthylbenzol (Radikalabfangversuche)

Formel	R	R'	Radikal-abfänger	T (°C)	$10^6 k_1$ (s ⁻¹)	$10^6 k_1$ ^{a)} (s ⁻¹)
2a	H	H	Jod	120	0.62	0.63
2b	CH ₃	H	Koelsch-Radikal	80	4.64	4.60 ^{b)}
2c	CH ₃	CH ₃	Koelsch-Radikal	80	21.3	21.4

^{a)} IR-Spektroskopisch bestimmte Vergleichswerte (s. Tab. 1).^{b)} Extrapolierter Wert (s. Tab. 5).

Die Übereinstimmung der mit den beiden kinetischen Methoden ermittelten Zerfallskonstanten der Perester **2** zeigt, daß deren Thermolyse ausschließlich homolytisch ist. Dies wird durch die Analyse der Zerfallsprodukte bestätigt (s. Tab. 3).

Tab. 3. Produkte der Thermolyse von 0.2 mol/l Peroxysäureester **2a**–**c** in Äthylbenzol (in mol/mol **2**)

		$NC-CRR'-C(=O)-OC(CH_3)_3 \longrightarrow NC-C\cdot R'R' + \cdot OC(CH_3)_3 + CO_2$ $+ \text{Äthylbenzol} \quad \quad \quad$					
R	R'	NC-C(R)(R')-C(CN)(R'R')	HCRR'CN	2,3-Diphenylbutan	HOC(CH ₃) ₃	CO ₂	
H	H	0.27	0.25	0.66	0.64	0.82	
CH ₃	H	0.34	0.37	0.64	0.66	0.83	
CH ₃	CH ₃	0.30	0.36	0.66	0.66	0.84	

23) C. Rüchardt und I. Mayer-Rüchardt, Chem. Ber. **104**, 593 (1971).24) M. Trachtmann und J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4828 (1962).25) P. D. Bartlett und L. B. Gortler, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1864 (1963).

Neben 82–84% CO₂ wurden 64–66% des *tert*-Butoxyrestes als *tert*-Butylalkohol und 52–71% des α -Cyanalkylrestes als Dimere oder durch H-Übertragung entstandenes Nitril gaschromatographisch bestimmt. Die hohen Ausbeuten an 2,3-Diphenylbutan, das sich vom Solvens Äthylbenzol ableitet, sind ebenso charakteristisch.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zerfallskonstanten der Tab. 1 zeigen, daß α -Nitrilgruppen auf Peroxsäureester, im Gegensatz zu den Azoalkanen, einen stabilisierenden Einfluß ausüben. So erfolgt die Thermolyse des Cyanperoxyessigsäure-*tert*-butylesters (**2a**) 220mal langsamer als die des Peroxyessigsäure-*tert*-butylesters (Austausch von α -H gegen α -CN) oder 364mal langsamer als die des Peroxycaprinsäure-*tert*-butylesters (Austausch von α -Alkyl gegen α -CN). Da die drei genannten Peroxsäureester sehr wahrscheinlich nach dem zweistufigen Mechanismus B zerfallen, erklärt sich die stabilisierende Wirkung durch den starken elektronenanziehenden induktiven Effekt der α -Nitrilgruppe im Sinne von *Blomquist*²⁶⁾ und *Swain*^{27,28)}. Aber auch bei den unter homolytischer Fragmentierung nach Weg A zerfallenden Peroxsäureestern verlangsamen α -Nitrilgruppen die Thermolyse. Die hohe Geschwindigkeit und negative Aktivierungsentropie der Thermolyse von **2b** und **2c** sprechen nach dem Kriterium von *Bartlett*¹⁸⁾ für Mechanismus A. Der Austausch des α -Wasserstoffs durch die Nitrilgruppe erniedrigt die Zerfallskonstanten um den Faktor 1.1–2.1, der von α -Methylgruppen durch α -Cyan führt zu 8–53 mal langsamerem Zerfall, obwohl in diesen Beispielen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt α -Cyanalkylradikale **1** gebildet werden (s. Tab. 1).

Dieser auf den ersten Blick erstaunlich anmutende stabilisierende Einfluß der Nitrilfunktion ist jedoch mit den bekannten Substituenteneffekten bei der Peroxsäureester-Fragmentierung gut zu vereinbaren. Die Untersuchung sterischer Effekte hatte gezeigt^{1,3,4,19)}, daß im Übergangszustand dieser Reaktion die C- α -CO-Bindung erst wenig gedehnt ist. Radikalstabilisierende Substituenten haben deshalb nur geringen Einfluß. Dies kommt auch in der vergleichsweise geringen zerfallsfördernden Wirkung von α -Phenyl-Substituenten zum Ausdruck⁴⁾. Andererseits wird die Geschwindigkeit dieser unsymmetrisch verlaufenden Fragmentierungen stark von polaren Effekten beeinflußt^{2,17,21,28)}. Elektronenliefernde Substituenten, die im Übergangszustand eine positive Partialladung in der α -Stellung zur Carbonylgruppe stabilisieren können, führen zu starker Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit. Die elektronenanziehende Nitrilgruppe übt daher den entgegengesetzten Effekt aus.

Die Zerfallskonstanten der Tab. 1 bieten auch eine interessante Ergänzung früherer Untersuchungen^{4,23)} über den Einfluß von α -Methylgruppen auf die Zerfallskonstanten von Peroxycarbonsäureestern der allgemeinen Struktur **3**.

	R	R'
3a	H	H
b	CH ₃	H
c	CH ₃	CH ₃

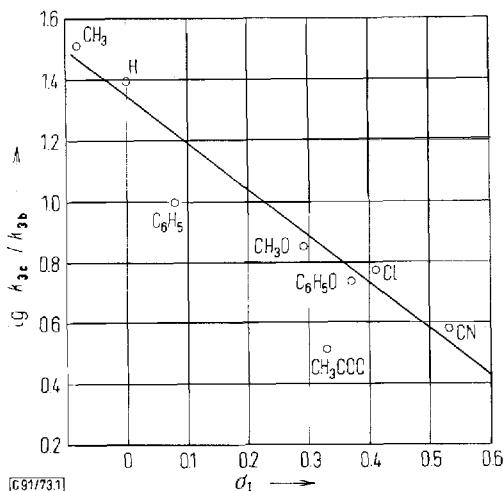
²⁶⁾ A. T. Blomquist und I. A. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5546 (1951).

²⁷⁾ C. G. Swain, W. H. Stockmayer und J. T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5426 (1950).

²⁸⁾ S. a. C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

Tab. 4. Der Einfluß von α -Methylgruppen auf die Zerfallskonstanten der Peroxsäureester **3**^{23,4)}

X	CH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃ O	C ₆ H ₅ O	Cl	CN	CH ₃ COO
$\frac{k_{3c}}{k_{3b}}$	3.3	2.5	1.0	7.1	5.5	6.0	3.9	3.3
$\sigma_I^{5)}$	-0.08	0	0.08	0.29	0.37	0.41 a)	0.53	0.33

a) Geschätzt nach Lit.⁵⁾.Abb. 1. Beziehung zwischen der zerfallsbeschleunigenden Wirkung von α -Methylgruppen in **3** und den σ_I -Konstanten

Es war früher erkannt worden^{4,23)}, daß α -Methylgruppen in **3** die homolytische Fragmentierung A beschleunigen. Das Ausmaß dieser Beschleunigung steht jedoch in keiner Beziehung zur allgemeinen Stabilität von **3** (bei Variation von X), sondern es nimmt qualitativ parallel mit der elektronenanziehenden Wirkung von X ab. Die in dieser Arbeit neu erhaltenen Zerfallskonstanten für **2b** und **2c** fügen sich diesem Trend gut ein. Abb. 1 zeigt, daß sogar eine relativ gute lineare Beziehung zwischen dem logarithmischen Verhältnis der Zerfallskonstanten k_{3c}/k_{3b} und den σ_I -Konstanten⁵⁾ von Taft besteht. Die Peroxsäureester **3b** und **3c** wurden für diese Beziehung ausgewählt, da beide Verbindungsklassen nach Mechanismus A zerfallen. Diese Beziehung wurde früher bereits als Grundzustandseffekt gedeutet⁴⁾.

Dem *Landesamt für Forschung, Düsseldorf*, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. F. Salzer, Chemische Werke Hüls, für die Ausführung der Analysen.

Experimenteller Teil

Synthetische Arbeiten

Cyanperoxyessigsäure-tert-butylester (2a): 1.95 g (0.19 mmol) Cyanessigsäurechlorid^{29,30)} (Sdp. 28°C/0.01 Torr, Lit.²⁹⁾ 28°C/0.01 Torr) wurden langsam zu 1.70 g (0.19 mmol) wasserfreiem *tert*-Butylhydroperoxid und 1.50 g (0.19 mmol) absolut. Pyridin in Methylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eingetropft. Nach 1 h Reaktionszeit wurde die filtrierte Lösung bei 0°C mit verd. Schwefelsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch Einengen am Rotationsverdampfer und Chromatographie (CH₂Cl₂/Florisil) erhielt man 2.12 g (0.135 mmol, 71%) farbloses Öl.

IR (CCl₄): 2260, 1742 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 8.52 (s, 9 H), 6.70 (s, 2 H).

C₇H₁₁NO₃ (157.2) Ber. C 53.49 H 7.05 N 8.91 O 30.54
Gef. C 53.75 H 7.08 N 8.73 O 30.60

α-Cyanperoxypropionsäure-tert-butylester (2b): Aus 3.53 g (30.0 mmol) *α*-Cyanpropionsäurechlorid^{29,31)} (Sdp. 30°C/0.01 Torr; Chloridbestimmung nach Volhard 98.6%) erhielt man mit äquivalenten Mengen *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin in gleicher Weise 3.92 g (22.9 mmol, 76%) des farblosen, ölichen Peroxysäuresters **2b**.

IR (CCl₄): 2228, 1745 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 8.68 (s, 9 H), 8.29 (d, 3 H), 5.60 (q, 1 H).

C₈H₁₃NO₃ (171.2) Ber. C 56.12 H 7.68 N 8.18 O 28.02
Gef. C 56.18 H 7.65 N 8.25 O 27.88

α-Cyanperoxyisobuttersäure-tert-butylester (2c): 1.00 g (7.60 mmol) *α*-Cyanisobuttersäurechlorid²⁹⁻³¹⁾ (Sdp. 27°C/0.05 Torr; 98.6% Chlorid nach Volhard) lieferten mit 0.68 g (7.60 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid und 0.66 g (8.36 mmol) Pyridin 1.02 g (5.53 mmol, 73%) farbloses Öl, das chromatographisch an Florisil gereinigt wurde.

IR (CCl₄): 2228, 1790 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 8.60 (s, 9 H), 8.30 (s, 6 H).

C₉H₁₅NO₃ (185.2) Ber. C 58.36 H 8.16 N 7.56 O 25.92
Gef. C 58.40 H 8.12 N 7.96 O 25.51

Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Thermolyse von **2a**–**c** wurde, wie früher beschrieben²⁰⁾, einerseits IR-spektroskopisch durch Verfolgen der Extinktion der Carbonylbande, andererseits durch Radikalabfangversuche mit Jod²¹⁾ oder dem Koelsch-Radikal^{12, 22, 32)} gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5 und 6.

Analysen der Zerfallsprodukte

0.12–0.2 mol/l Peroxysäureester **2a**–**c** wurden in Äthylbenzol bei 110–130°C thermolysiert. CO₂ wurde wie früher beschrieben²⁰⁾ durch Adsorption an Natronasbest bestimmt. *tert*-Butylalkohol, Acetonitril, Propionitril, Isobutyronitril und Bernsteinsäuredinitril wurden in einer 2-m-Trikresylphosphat-Kolonne (17% auf Kieselgur) mit internem Standard quanti-

²⁹⁾ Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Fr. 1358843 vom 17. 4. 1964 [C. A. 61, 10693g (1964)].

³⁰⁾ G. Schroeter und C. Seidler, J. Prakt. Chem. (2) **105**, 171 (1922).

³¹⁾ R. Hessler, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 909 (1916).

³²⁾ R. C. Lamb und J. G. Pacifici, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 914 (1964).

tativ gaschromatographisch analysiert, 2,3-Diphenylbutan und 2,3-Dimethylbernsteinsäuredinitril in einer SE 30-Silikongummi-Kolonne (15% auf Kieselgur) und Tetramethylbernsteinsäuredinitril auf einer Tween 80-Kolonne (15% auf Kieselgur).

Nach Thermolyse von **2a** ermittelte man titrimetrisch 0.17–0.18 mol Cyanessigsäure pro mol **2a**.

Tab. 5. Kinetik der Thermolyse der α -Cyanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **2**
($c_0 = 0.04 \text{ mol/l}$), IR-spektroskopisch gemessen

Lösungsmittel	T (°C)	$10^4 k_1$ (s^{-1}) ^{a)}	Lösungsmittel	T (°C)	$10^4 k_1$ (s^{-1})
2a ($R = R' = H$)			2b ($R = CH_3$, $R' = H$)		
1,4-Dichlorbutan	180.0	14.8	Äthylbenzol	120.0	2.11
1,4-Dichlorbutan	170.0	4.60	Äthylbenzol	115.0	1.30 ^{a)}
1,4-Dichlorbutan	160.5	1.39	Äthylbenzol	110.0	0.789
Benzonitril	180.0	14.5	Äthylbenzol	100.0	0.337
Benzonitril	170.0	4.45	2c ($R = R' = CH_3$)		
Benzonitril	160.0	1.37	Äthylbenzol	100.0	1.54
Decalin	180.0	14.8	Äthylbenzol	95.0	0.86 ^{a)}
Decalin	170.0	4.62	Äthylbenzol	90.0	0.522
Decalin	160.0	1.37	Äthylbenzol	80.0	0.214

^{a)} Unter Zusatz von 9.3 mg/ml 2,6-Di-*tert*-butylphenol.

Tab. 6. Kinetische Radikal-Abfangversuche zur Thermolyse der α -Cyanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **2**

Verb.	Lösungsmittel	Abfänger	Konz. (mmol/l) 2	$10^7 k_1$ (s^{-1}) Abfänger	T (°C)
2a	1,4-Dichlorbutan	Jod	35.9	1.72	6.12
2a	1,4-Dichlorbutan	Jod	70.2	2.28	6.18
2a	Äthylbenzol	Jod	68.7	2.07	6.24
2a	Äthylbenzol	Jod	65.3	2.33	6.20
2b	Äthylbenzol	a)	$97.5 \cdot 10^{-2}$	$4.98 \cdot 10^{-2}$	46.4
2b	Äthylbenzol	a)	$90.0 \cdot 10^{-2}$	$4.70 \cdot 10^{-2}$	45.2
2c	Äthylbenzol	a)	$79.8 \cdot 10^{-2}$	$3.94 \cdot 10^{-2}$	213
2c	Äthylbenzol	a)	$122.9 \cdot 10^{-2}$	$5.56 \cdot 10^{-2}$	208

^{a)} Koelsch-Radikal (2-Phenyl-bis-biphenyl-allyl)²²⁾.

[91/73]