

## REAKTIONEN SUBSTITUIERTER ALKYLRAKADIKALE IN LÖSUNG—II

### ZERFALL VON ACETYLPEROXID IN LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN H-ÜBERTRAGUNGS- UND KOMBINATIONSSREAKTIONEN SUBSTITUIERTER ALKYLRAKADIKALE IN LÖSUNG

K. SCHWETLICK und S. HELM

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Received 17 September 1965)

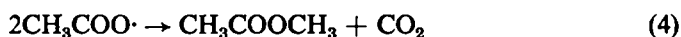
**Abstract**—The combination products of benzyl with acetonyl, cyanomethyl, dichloromethyl and trichloromethyl radicals formed by hydrogen abstraction during the decomposition of acetyl peroxide in liquid mixtures of toluene with acetone, acetonitrile, dichloromethane and chloroform have been studied. Cross combination is much less favoured than estimated from copolymerization kinetics.  $\Phi$  values are between 1 and 2.5 and decrease with increasing temperature. Rate constants for the hydrogen abstraction reactions of acetonyl, cyanomethyl and trichloromethyl radicals with toluene have been determined for a temperature range of 55–100°. The energies of activation for these reactions are 9.3, 10.0 and 11.6 kcal/mole respectively.

UMENTSPRECHEND der in der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup> genannten Problemstellung die Kombinations- und H-Übertragungsreaktionen substituierter Alkylradikale in Lösung untersuchen zu können, müssen zwei verschiedene Radikale gleichzeitig erzeugt werden. Wir wählten hierzu die thermische Zersetzung von Acetylperoxid in einem binären Lösungsmittelgemisch.

Die thermische Zersetzung von Acetylperoxid in Lösung ist vor allem von Kharasch<sup>2</sup> und Szwarc<sup>3</sup> und ihren Mitarbeitern intensiv untersucht worden. Entsprechend ihren Ergebnissen sollten beim Zerfall des Peroxids in einem Gemisch zweier Lösungsmittel  $R_1H$  und  $R_2H$  folgende Reaktionen ablaufen:



und ausserdem



<sup>1</sup> K. Schwetlick, *Tetrahedron* **22**, 785 (1966).

<sup>2</sup> M. S. Kharasch u.a., *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 15 (1943); *J. Org. Chem.* **10**, 386 (1945).

<sup>3</sup> M. Szwarc u.a., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5978, 5981 (1954); **83**, 2998 (1961).

Zusätzlich zu den erwarteten Reaktionen tritt im Lösungsmittelgemisch der Schritt 3 auf, wie in dieser Arbeit experimentell gezeigt werden wird. Die zuerst aufgeführten Reaktionsschritte sind mit dem in der ersten Mitteilung<sup>1</sup> behandelten Reaktionsschema identisch. Von den "Nebenreaktionen" 4 bis 7 beeinflussen 4 und 5 das Verhältnis der drei Kombinationsprodukte  $R_1R_1$ ,  $R_1R_2$  und  $R_2R_2$  nicht. Das gleiche gilt für die Reaktionen 6 und 7, wenn ihre Geschwindigkeitskonstanten übereinstimmen, was der Fall sein sollte, wenn die Radikale  $R_1$  und  $R_2$  von ähnlicher Grösse sind. Laufen über die genannten Umsetzungen hinaus keine weiteren Reaktionen der Radiakele  $R_1$  und  $R_2$  ab, die das Verhältnis der Rekombinationsprodukte beeinflussen, so können die in der 1. Mitt. abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen auf den Zerfall von Acetylperoxid in einem binären Lösungsmittelgemisch angewendet werden. Man muss jedoch berücksichtigen, dass wegen der "Nebenreaktionen" nur ein Teil des eingesetzten Peroxids für die Bildung der Kombinationsprodukte verwendet wird. Die effektive Peroxidkonzentration ist also nicht  $[P]_0$ , sondern  $a[P]_0$ , wobei für  $a$  in Ermangelung anderer Daten die experimentell ermittelte, auf die Peroxidmenge bezogene Ausbeute an Kombinationsprodukten eingesetzt wurde.

Als Lösungsmittel verwendeten wir:

$R_1H$ : Aceton, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform

$R_2H$ : Toluol.

Die mit  $R_1H$  bezeichneten Verbindungen enthalten starke Elektronenacceptorgruppen, während das als  $R_2H$  verwendete Toluol den weitgehend unpolaren Phenylrest trägt. Alle Lösungsmittel besitzen nur  $\alpha$ -C-H-Bindungen, sodass die aus ihnen durch H-Abspaltung entstehenden Radikale  $R_1$  und  $R_2$  nur durch Kombination, nicht aber unter Disproportionierung miteinander reagieren können.

Die Umsetzungen führten wir mit 1- bis 7-molprozentigen Lösungen von Acetylperoxid in den genannten Lösungsmitteln durch. Die Lösungen wurden bei 55, 67·5, 80 und 100° in zugeschmolzenen Ampullen unter Stickstoff erhitzt. Nachem das Peroxid zerfallen war, wurden die gebildeten Kombinationsprodukte  $R_1R_1$ ,  $R_1R_2$  und  $R_2R_2$  gaschromatographisch durch Vergleich mit Eichmischungen authentischer Produkte quantitativ bestimmt.

Die präparative Isolierung und Identifizierung der Produkte wird in der folgenden Mitteilung dieser Reihe beschrieben.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung (vgl. 1. Mitt.):

$$a = \frac{[R_1R_1] + [R_1R_2] + [R_2R_2]}{[Ac_2O_2]_0} \quad (8)$$

$$\varphi = \frac{[R_1R_2]}{2([R_1R_1][R_2R_2])^{1/2}} \quad (9)$$

$$Y = \frac{2[R_2R_2] + [R_1R_2]}{2[R_1R_1] + [R_1R_2]} \quad (10)$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{2[R_2R_2] + [R_1R_2]}{2[R_1R_1] + [R_1R_2]} \cdot \frac{[R_1H]}{[R_2H]} = Y \frac{[R_1H]}{[R_2H]} \quad (13)$$

TABELLE 1. BILDUNG VON RADIKALKOMBINATIONSPRODUKTEN BEIM ZERFALL VON ACETYLPEROXID IN ACETON TOLUOL

$R_1R_2$ : Acetonylaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{—CH}_2\text{COCH}_3$ $R_1R_2$ : Benzylaceton, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{COCH}_3$ $R_1R_2$ : Dibenzyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$							
Temp.	$[\text{Ac}_2\text{O}_2]_0$ (Mol/l)	$[\text{MePh}]$ (Mol/l)	$\frac{[\text{Me}_2\text{CO}]}{[\text{MePh}]}$	$\alpha$	$\varphi$	$Y$	$\frac{r_2}{r_1}$
100°	0.121	2.42	3.50	0.47	1.38	1.186	4.15
	0.238	2.38	3.50	0.40	1.36	0.979	3.42
	0.269	2.11	4.08	0.37	1.23	0.807	3.29
	0.278	2.10	4.10	0.39	1.34	0.788	3.23
	0.483	3.67	1.63	0.31	1.42	1.783	2.91
	0.550	2.45	3.10	0.29	1.35	0.845	2.62
	0.728	3.89	1.60	0.23	1.35	1.380	2.21
80°	0.124	2.49	3.50	0.47	1.39	1.696	5.93
	0.244	2.44	3.50	0.40	1.37	1.370	4.80
	0.497	3.77	1.63	0.28	1.52	2.40	3.91
	0.566	2.52	3.10	0.28	1.34	1.159	3.59
	0.750	4.00	1.60	0.23	1.38	1.829	2.92
	0.110	0.747	15.0	0.47	1.28	0.483	7.25
	0.108	1.140	9.35	0.47	1.31	0.744	6.95
	0.106	1.69	5.85	0.47	1.33	1.132	6.62
	0.104	2.51	3.47	0.47	1.37	1.780	6.18
	0.097	4.05	1.63	0.47	1.39	3.18	5.18
	0.126	2.53	3.50	0.47	1.41	2.24	7.84
67.5°	0.249	2.49	3.50	0.40	1.39	1.796	6.29
	0.506	3.84	1.63	0.28	1.43	2.77	4.52
	0.575	2.56	3.10	0.27	1.48	1.433	4.45
	0.761	4.07	1.60	0.22	1.48	2.24	3.58
	0.129	2.57	3.50	0.47	1.43	2.94	10.3
55°	0.253	2.53	3.50	0.40	1.44	2.38	8.34
	0.513	3.90	1.63	0.31	1.67	3.68	5.99
	0.583	2.60	3.10	0.29	1.43	1.87	5.80
	0.773	4.13	1.60	0.22	1.40	2.77	4.43

Ausser den in den Tabellen 3 und 4 genannten Produkten werden beim Zerfall von Acetylperoxid in Methylenchlorid-Toluol und Chloroform-Toluol noch Benzylchlorid und im Gemisch Methylenchlorid-Toluol darüber hinaus noch mindestens zwei weitere Produkte gebildet, die aber nicht identifiziert wurden.

## DISKUSSION

*Zum Einfluss polarer Substituenten auf die Rekombination von Alkylradikalen in Lösung*

Die Meinung, dass die Kombination zweier verschiedener Radikale nach Gl.12 gegenüber den Kombinationsreaktionen gleicher Radikale (Gl.11 u.22) dann wesentlich bevorzugt ist, wenn die beiden Radikale unterschiedlich polare Gruppen tragen, ist weitverbreitet. Behandelt man z.B. die Kinetik der Copolymerisation von Styrol und Methacrylsäuremethylester nach der von Melville und Mitarbeitern<sup>4</sup> aufgestellten Gleichung, so erhält man für den Quotienten  $\Phi$  der drei Kombinationsreaktionen

$$\Phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}} \quad (14)$$

<sup>4</sup> H. W. Melville, B. Noble und W. F. Watson, *J. Polymer Sci.* 2, 229 (1947).

TABELLE 2. BILDUNG VON RADIKALKOMBINATIONSPRODUKTEN BEIM ZERFALL VON ACETYLPEROXID IN ACETONITRIL-TOLUOL

$R_1R_1$ : Succinonitril, $NCCH_2-CH_2CN$ $R_1R_2$ : Benzylacetonitril, $C_6H_5CH_2-CH_2CN$ $R_2R_2$ : Dibenzyl, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$							
Temp.	$[Ac_2O_2]_0$ (Mol/l)	[MePh] (Mol/l)	$\frac{[MeCN]}{[MePh]}$	a	$\varphi$	Y	$\frac{r_2}{r_1}$
100°	0.148	2.03	6.25	0.34	1.51	0.843	5.27
	0.220	3.74	2.43	0.34	1.58	1.923	4.67
	0.264	1.31	10.53	0.29	1.27	0.485	5.11
	0.293	1.97	6.27	0.26	1.40	0.776	4.87
	0.339	2.66	4.08	0.28	1.39	1.116	4.55
	0.351	2.66	4.10	0.27	1.74	1.137	4.66
80°	0.152	2.08	6.25	0.34	1.60	1.143	7.15
	0.205	1.02	14.80	0.29	1.38	0.547	8.09
	0.226	3.82	2.43	0.34	1.54	2.28	5.54
	0.301	2.03	6.27	0.26	1.45	1.027	6.43
67.5°	0.154	2.12	6.25	0.34	1.73	1.510	9.44
	0.230	3.89	2.43	0.34	1.62	2.81	6.83
	0.276	1.37	10.53	0.30	1.50	0.804	8.47
	0.306	2.06	6.27	0.26	1.65	1.164	7.30
55°	0.157	2.16	6.25	0.34	1.98	1.859	11.6
	0.234	3.97	2.43	0.34	1.82	3.43	8.33
	0.280	1.39	10.53	0.29	1.71	1.067	11.23
	0.312	2.10	6.27	0.26	1.98	1.455	9.12

TABELLE 3. BILDUNG VON RADIKALKOMBINATIONSPRODUKTEN BEIM ZERFALL VON ACETYLPEROXID IN METHYLENCHLORID-TOLUOL

$R_1R_1$ : 1,1,2,2-Tetrachloräthan, $Cl_2CH-CHCl_2$ $R_1R_2$ : $\beta,\beta$ -Dichloräthylbenzol, $C_6H_5CH_2-CHCl_2$ $R_2R_2$ : Dibenzyl, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$							
Temp.	$[Ac_2O_2]_0$ (Mol/l)	[MePh] (Mol/l)	$\frac{[CH_2Cl_2]}{[MePh]}$	a	$\varphi$	Y	$\frac{r_2}{r_1}$
100°	0.123	2.43	4.03	0.34	1.3	0.92	3.7
	0.198	3.86	1.91			2.09	4.0
	0.223	1.46	7.75	0.30	1.2	0.87	6.8
	0.282	3.72	2.02	0.26	1.3	1.30	2.6
	0.290	3.72	2.03	0.27	1.3	1.38	2.8
	0.310	2.40	3.99		1.1	0.77	3.1
80°	0.126	2.50	4.03	0.27	1.4	1.22	4.9
	0.203	3.96	1.91	0.29	1.2	2.50	4.8
	0.230	1.50	7.75		1.1	0.99	7.7
	0.318	2.46	3.99	0.23	1.4	0.91	3.6
67.5°	0.591	3.72	1.91	0.17	1.3	1.45	2.8
	0.128	2.55	4.03		1.5	1.72	6.9
	0.207	4.03	1.91			2.82	5.4
	0.234	1.53	7.75		1.4	1.02	7.9
55°	0.324	2.51	3.99	0.21	1.6	1.22	4.9
	0.130	2.59	4.03	0.24	1.7	2.34	9.4
	0.209	4.09	1.91	0.21		3.25	6.2
	0.238	1.55	7.75		1.7	1.27	9.8
	0.329	2.55	3.99		1.7	1.69	6.7

TABELLE 4. BILDUNG VON RADIKALKOMBINATIONSPRODUKTEN BEIM ZERFALL VON ACETYLPEROXID IN CHLOROPHORM-TOLUOL

$R_1R_1$ : Hexachloräthan, $Cl_3C-CCl_3$ $R_1R_2$ : $\beta,\beta$ -Trichloräthylbenzol, $C_6H_5CH_2-CCl_3$ $R_2R_2$ : Dibenzyl, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$							
Temp.	$[Ac_2O_2]_0$ (Mol/l)	$[MePh]$ (Mol/l)	$\frac{[CHCl_2]}{[MePh]}$	a	$\varphi$	Y	$\frac{r_2}{r_1}$
100°	0.152	3.04	2.50	0.61	1.59	1.176	2.94
	0.260	3.43	2.02	0.60	1.63	1.205	2.43
	0.269	3.43	2.03	0.65	1.65	1.024	2.08
	0.299	2.99	2.50	0.60	1.60	0.857	2.14
	0.492	3.73	1.63	0.53	1.59	0.952	1.55
	0.669	3.95	1.44	0.49	1.61	0.939	1.35
80°	0.156	3.12	2.50	0.56	1.78	1.75	4.37
	0.307	3.07	2.50	0.56	1.73	1.34	3.35
	0.508	3.86	1.63	0.47	1.82	1.36	2.22
	0.608	4.02	1.44	0.44	1.97	1.256	1.81
67.5°	0.158	3.17	2.50	0.53	2.08	2.29	5.72
	0.311	3.11	2.50	0.53	1.99	1.75	4.37
	0.515	3.92	1.63	0.44	1.98	1.70	2.77
	0.696	4.11	1.44	0.41	1.98	1.60	2.30
55°	0.160	3.21	2.50	0.51	2.2	3.08	7.70
	0.316	3.17	2.49	0.50	2.26	2.33	5.80
	0.523	3.98	1.63	0.41	2.30	2.16	3.52
	0.707	4.17	1.44	0.39	2.27	1.964	2.83

Werte von 10 bis 23.<sup>5</sup> Für das System Vinylacetat-Methylmethacrylat sind sogar  $\Phi$ -Werte bis zu 400 ermittelt worden.<sup>6</sup>

Wenn der Einfluss polarer Substituenten tatsächlich so gross sein sollte, müsste er auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zutage treten. Berücksichtigt man, dass die in den Tabellen 1 bis 4 angegebenen  $\varphi$ -Werte der Kombinationsprodukte (Gl.9) nur wenig kleiner als die  $\Phi$ -Werte der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (Gl.14) sind,<sup>1</sup> so ergibt sich, dass die  $\Phi$ -Werte für die Kombinationsreaktionen aller hier untersuchten Radikale zwischen 1 und 2,5 liegen. Die unsymmetrische Kombination ist also tatsächlich bevorzugt, jedoch im weitaus geringeren Masse als auf Grund der Copolymerisationsdaten zu erwarten wäre. Diese Bevorzugung scheint auch durch die Polarität der Substituenten verursacht zu sein, da die  $\varphi$ -Werte für die Radikale  $\cdot CCl_3-CH_2Ph$  höher liegen als die für die Radikale  $\cdot CHCl_2-CH_2Ph$ . Auf Grund des vorliegenden Materials ist die letzte Frage jedoch nicht sicher zu entscheiden. Offensichtlich ist jedoch, dass die aus der Copolymerisationskinetik erhaltenen  $\Phi$ -Werte nicht real sein können, und die in letzter Zeit an ihnen geübte Kritik<sup>7</sup> wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit voll gestützt. Diese Kritiken basieren auf dem Nachweis, dass die Kombinationsreaktionen polymerer

<sup>5</sup> C. Walling, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1930 (1949); H. W. Melville und L. Valentine, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **200**, 337 (1950); M. Suzuki, H. Miyama und S. Fujimoto, *J. Polymer Sci.* **37**, 533 (1959).

<sup>6</sup> G. M. Burnett und H. R. Gershman, *J. Polymer Sci.* **28**, 655 (1958); M. Suzuki, H. Miyama und S. Fujimoto, *ibid.* **32**, 445 (1958).

<sup>7</sup> P. E. M. Allen und C. R. Patrick, *Makromol. Chem.* **47**, 154 (1961); J. N. Atherton und A. M. North, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2049 (1962).

Radikale diffusionskontrolliert sind. Auch die für die Kombination niedermolekularer Radikale gemessenen Geschwindigkeitskonstanten<sup>8-10</sup> liegen durchaus in dem Bereich, der für diffusionskontrollierte Reaktionen dieser Art charakteristisch ist. Wendet man daher die z.B. von Schulz<sup>11</sup> und von Waite<sup>12</sup> abgeleiteten Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter bimolekularer Reaktionen auf die Umsetzungen 11, 12 und 22 an, so ergibt sich für Radikale von ähnlicher Grösse und ähnlichem Diffusionskoeffizienten

$$k_{11} \approx \frac{1}{2}k_{12} \approx k_{22} \quad (15)$$

Die für solche Reaktionen zu erwartenden  $\Phi$ -Werte müssen also in der Nähe von 1 liegen. Sie sollten darüber hinaus temperaturunabhängig sein. Beide Erwartungen werden durch die vorliegenden Ergebnisse nur annähernd erfüllt. Es ist z.B. unverkennbar, dass die  $\varphi$ -Werte mit fallender Temperatur geringfügig ansteigen. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz beim System  $\cdot\text{CCl}_3/\cdot\text{CH}_2\text{Ph}$ , das auch den grössten  $\varphi$ -Wert besitzt. Dieser Anstieg deutet darauf hin, dass die Aktivierungsenergie der symmetrischen Kombinationsreaktionen grösser als die der unsymmetrischen ist:

$$\frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) > E_{12} \quad (16)$$

Die Differenzen lassen sich abschätzen zu:

$\frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) - E_{12}$ (kcal/Mol)	im System
1.5 ... 2	$\cdot\text{CCl}_3 - \cdot\text{CH}_2\text{Ph}$
1.5 ... 2	$\cdot\text{CHCl}_2 - \cdot\text{CH}_2\text{Ph}$
1 ... 1.5	$\cdot\text{CH}_2\text{CN} - \cdot\text{CH}_2\text{Ph}$
0.5 ... 1	$\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3 - \cdot\text{CH}_2\text{Ph}$

#### *Zum Ablauf von Radikalübertragungsreaktionen in Lösungsmittelgemischen*

Entsprechend den in der 1. Mitt. angestellten Überlegungen sollten die in der letzten Spalte der Tabellen 1 bis 4 angegebenen  $r_2/r_1$ -Werte für ein bestimmtes Lösungsmittelpaar und eine bestimmte Temperatur nicht konstant, sondern abhängig von der Peroxidkonzentration und dem Verhältnis der Lösungsmittel  $[\text{R}_1\text{H}]/[\text{CH}_3\text{Ph}]$  sein, wenn nach der Bildung der beiden Radikale  $\text{R}_1$  und  $\text{PhCH}_2$  noch die H-Übertragungsreaktion 3 abläuft.



<sup>8</sup> H. W. Melville, J. C. Robb und R. C. Tutton, *Disc. Faraday Soc.* **10**, 154 (1951); **14**, 150 (1953).

<sup>9</sup> R. L. McCarthy und A. MacLachlan, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1187 (1960).

<sup>10</sup> R. L. McCarthy und A. MacLachlan, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1107 (1961); *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2519 (1962); J. A. Taub und L. M. Dorfman, *Ibid.* **84**, 4053 (1962); A. Beckett und G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2038 (1963).

<sup>11</sup> G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. Frankf. Ausg. (N.F.)* **8**, 284 (1956).

<sup>12</sup> T. R. Waite, *J. Chem. Phys.* **32**, 21 (1960).

Wie man erkennt, nehmen tatsächlich die gefundenen  $r_2/r_1$ -Werte generell sowohl mit steigender Peroxidkonzentration als auch mit steigendem Toluolgehalt der Lösung ab. Diese Abhängigkeit ist beweisend für Reaktion 3. Je geringer die Peroxidkonzentration und damit die Radikalkonzentration und je höher die Toluolkonzentration in der Lösung sind, um so mehr konkurriert mit der Rekombination der Radikale die H-Übertragung nach Gl.3.

Die Befunde lassen sich auch quantitativ auswerten. Trägt man entsprechend Gl.57 der ersten Mitteilung

$$\frac{[R_1H]}{[MePh]} \left\{ 0,386Y - 0,540(Y+1) \log \frac{[MePh]}{2(k_0k_{11}a[P]_0)^{1/2}} - 0,614 \right\}$$

gegen  $0,540(Y+1)([R_1H]/[MePh])$  auf, so ergeben sich Geraden, deren Steigung  $\log k_3$  und deren Ordinatenabschnitt  $k_2/k_1$  ist (Abb. 1 bis 3). Bei der Berechnung wurden für  $k_0$  die von Levy, Steinberg und Szwarc<sup>18</sup> in Toluol als Lösungsmittel gefundenen Werte zugrunde gelegt und für  $k_{11}$  der von McCarthy und MacLachlan<sup>9</sup> erhaltene Wert von  $4 \cdot 10^7$  1/Molsec verwendet. Ausserdem wurde näherungsweise (vgl. 1.Mitt.)  $k_{11} = \frac{1}{2}k_{12} = k_{22}$  und  $E_{11} = E_{12} = E_{22} = 0$  gesetzt. Die im System Methylenchlorid-Toluol erhaltenen Werte streuten stark. Offenbar sind hier wegen der bereits genannten zusätzlich auftretenden Produkte die Abweichungen vom angenommenen Reaktionsschema zu gross. Wir verzichten daher auf eine Wiedergabe dieser Ergebnisse. Die übrigen Werte für  $k_3$  sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Werte erfüllen gut die Arrhenius-Gleichung (Abb. 4); die präexponentiellen Faktoren  $A_3$  und die Aktivierungsenergien  $E_3$  sind ebenfalls in Tabelle 5 angegeben.

Der Fehler der erhaltenen Werte für  $k_3$  wird hauptsächlich durch den Fehler von  $k_{11}$  bestimmt. Sollte die Aktivierungsenergie  $E_{11}$  nicht, wie vorausgesetzt, null, sondern grösser als 0 sein, so erhöhen sich die angegebenen Werte von  $E_3$  um  $\frac{1}{2}E_{11}$ .

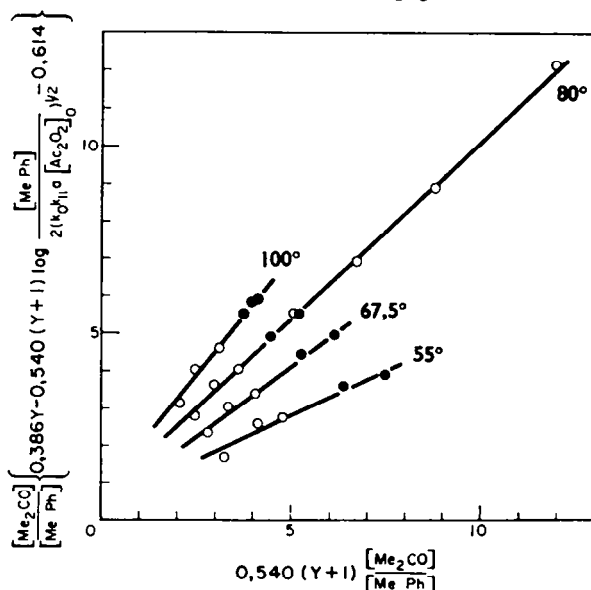


ABB. 1. Zerfall von Acetylperoxid in Aceton-Toluol (● Mittelwert zweier Versuche).

<sup>18</sup> M. Levy, M. Steinberg und M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5978 (1954).

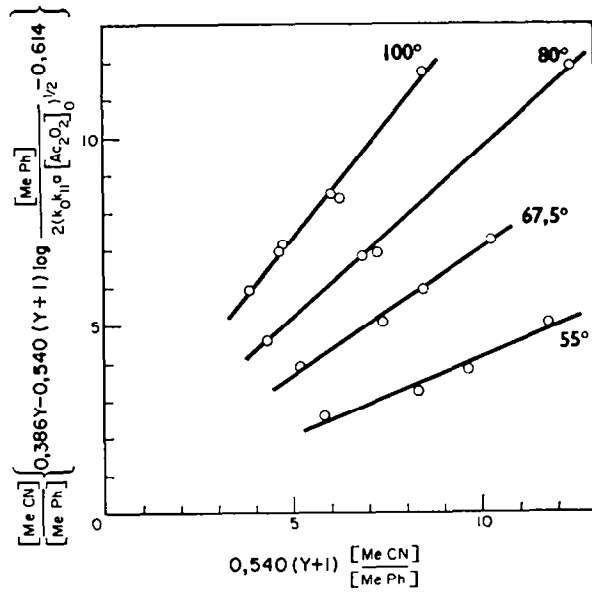


ABB. 2. Zerfall von Acetylperoxid in Acetonitril-Toluol.

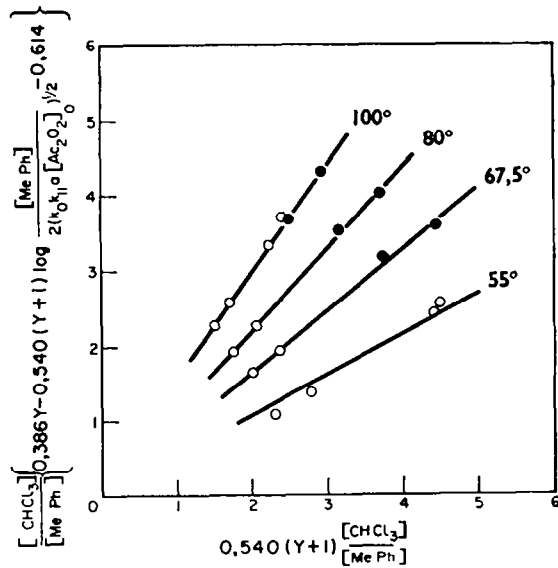


ABB. 3. Zerfall von Acetylperoxid in Chloroform-Toluol (● Mittelwert zweier Versuche).



TABELLE 5. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND ARRHENIUS-PARAMETER VON REAKTIONEN  
 $\cdot R_1 + CH_3C_6H_5 \rightarrow R_1H + \cdot CH_3C_6H_5$ 

(3)

$R_1$	Temp	$k_3$ ( $l \cdot Mol^{-1} sec^{-1}$ )	$\log A_3$ ( $A[l \cdot Mol^{-1} sec^{-1}]$ )	$E_3$ (kcal/Mol)
$CH_3COCH_3$	100°	18	6.71	9.3
	80°	8.7		
	67.5°	5.6		
	55°	3.1		
$CH_3CN$	100°	17	7.09	10.0
	80°	7.8		
	67.5°	4.7		
	55°	2.6		
$CCl_3$	100°	28	8.25	11.6
	80°	12		
	67.5°	6.5		
	55°	3.4		

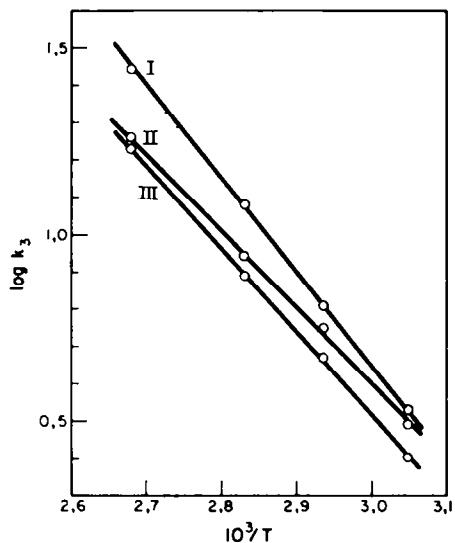


ABB. 4. Arrhenius-Diagramm für die Reaktionen von Trichlormethyl-(I), Acetonyl-(II) und Cyanmethylradikalen (III) mit Toluol.

Die Aktivierungsenergien sind, wie erwartet, grösser als die der entsprechenden Reaktionen von Methyl- und Trifluormethylradikalen mit Toluol, für die in der Literatur Werte von 7 bis 8<sup>14</sup> bzw. 5 bis 6 kcal/Mol<sup>15</sup> mitgeteilt werden.

Auf die Konsequenzen, die aus dem Auftreten von Reaktion 3 für die Bestimmung relativer Reaktivitäten durch Konkurrenzversuche entstehen, wurde bereits in der 1. Mitt. hingewiesen.

<sup>14</sup> A. F. Trotman-Dickenson und E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.* **19**, 329 (1951); R. E. Rebert und E. W. R. Steacie, *ibid.* **21**, 1723 (1953); J. B. Burkley und R. E. Rebert, *ibid.* **67**, 168 (1963).

<sup>15</sup> G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. J. Schiff und A. F. Trotman-Dickenson, *Trans Faraday Soc.* **52**, 849 (1956); S. W. Charles und E. Whittle, *ibid.* **56**, 794 (1960); J. L. Holmes und K. O. Kutschke *ibid.* **58**, 333 (1962).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Verwendete Substanzen*

*Acetylperoxid* wurde nach Slagle und Shine<sup>16</sup> in Toluol als Lösungsmittel hergestellt. Die Zeit für die Zugabe des Wassers zur Reaktionsmischung kann dabei von 10 Stunden auf 20 Minuten herabgesetzt werden. Das Peroxid wurde nicht isoliert, sondern der Gehalt der Lösung jodometrisch bestimmt.

Die *Lösungsmittel* waren als "reinst" oder "zur Analyse" deklarierte Substanzen. Vor der Verwendung wurden sie über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Eine mittlere, innerhalb von 0·3° siedende Fraktion wurde abgenommen und gaschromatographisch auf ihre Reinheit untersucht. Siedepunkte und Brechungsindices stimmten mit den Literaturangaben überein.

*Chloroform* wurde mit konz. Schwefelsäure, Natronlauge (1 : 1) und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet und fraktioniert.

*β,β-Dichloräthylbenzol* wurde nach Auwers und Keil<sup>17</sup> dargestellt und über eine 1 m-Drehbandkolonne destilliert. Kp.<sub>13</sub> 100°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1·5420.

*β,β,β-Trichloräthylbenzol* wurde nach Dombrowski und Naidan<sup>18</sup> dargestellt und mit einer 1 m-Drehbandkolonne fraktioniert. Kp.<sub>9</sub> 105°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1·5490.

Die übrigen als Eichsubstanzen benötigten Verbindungen standen zur Verfügung und wurden durch Rektifikation bzw. Sublimation und Umkristallisation gereinigt und erwiesen sich als gaschromatographisch ausreichend rein.

*Durchführung der Versuche*

Eine Lösung von Acetylperoxid (3 bis 5 g) in dem betreffenden Lösungsmittelgemisch wurden in kleine Bombenrohre (Länge 20 bis 30 cm, Innendurchmesser 6 mm) eingewogen. Vor dem Zerschmelzen wurden die Rohre bei -78° ausgepumpt und die Luft durch Stickstoff (Glühlampenstickstoff des VEB Berliner Glühlampenwerk) verdrängt. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt. Danach wurden die Rohre in einem Thermostaten mit Triglykolbad auf die angegebene Temperatur (±0·1°) erhitzt. Die Erhitzungsdauer entsprach mindestens dem fünffachen Wert der Halbwertszeit des Peroxidszerfalls.

Für die *gaschromatographische Analyse* wurden kommerzielle Gaschromatographen der Firma W. Giede, Berlin-Oberschöneweide, mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Die Eichung erfolgte mit Lösungen bekannter Konzentrationen der Reaktionsprodukte. Die Eichkurven wurden an jedem Messtag neu aufgestellt.

Arbeitsbedingungen: Säulenlänge 3 m; stationäre Phase Polyadipinsäureglykolester auf Kieselsäure; bewegte Phase Wasserstoff, 4-5 l/h; Temperatur 180-195° je nach Reaktionsgemisch; Probenmenge 35 µl.

Wir danken Frau Ingrid Hofmann für ihre Mitarbeit bei der Ausführung der Versuche.

<sup>16</sup> J. R. Slagle und H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **24**, 107 (1959).

<sup>17</sup> K. Auwers und W. Keil, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3910 (1904).

<sup>18</sup> A. W. Dombrowski und W. N. Naidan, *J. allg. Chem. UdSSR* **32**, 1282 (1962).