

## CHRISTOPH RÜCHARDT und ROLAND HECHT

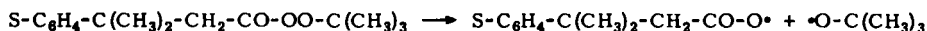
Radikalumlagerungen, VII<sup>1)</sup>**Relative Wanderungsgeschwindigkeiten substituierter Phenylreste beim thermischen Zerfall von  $\beta$ -Aryl-perisovaleriansäure-tert.-butylestern<sup>2)</sup>**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Februar 1965)

Bei der Thermolyse von zwölf  $\beta$ -Aryl-perisovaleriansäure-tert.-butylestern I in verschiedenen Lösungsmitteln entstanden Gemische substituierter tert.-Butyl- und Isobutyl-benzole mit 3-Aryl- und 1-Aryl-isobutenen-(1), die gaschromatographisch analysiert wurden. Mit Hilfe einer kinetischen Konkurrenzmethode ließen sich aus den Produktverhältnissen relative Wanderungsgeschwindigkeiten der Arylreste bei dieser Radikalumlagerung ermitteln. Die Ergebnisse und ihr Vergleich mit Lit.-Daten<sup>3,4)</sup> fordern keine Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste bei der Decarboxylierung der  $\beta$ -Aryl-isovaleryloxy-Radikale.

In der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde mit Hilfe des kinetischen Kriteriums gezeigt, daß substituierte  $\beta$ -Aryl-perisovaleriansäure-tert.-butylester I im *RG*-bestimmenden Schritt nicht unter Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste radikalisch fragmentieren<sup>5)</sup>, sondern durch einfache Spaltung der Peroxydbindung tert.-Butyloxy- und Acyloxyradikale bilden.



I

Es blieb jedoch die Frage unbeantwortet, ob die Decarboxylierung der Acyloxyradikale zu Neophylradikalen II (Weg a) oder unter Nachbargruppenbeteiligung zu verbrückten Phenoniumradikalen IV (Weg b) führt, da neben den substituierten tert.-Butylbenzolen III die isomerisierten Kohlenwasserstoffe V, VII und VIII entstehen.

Diese Produkte lassen sich über II durch Entzug eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel R—H bzw. durch Isomerisierung zum stabileren tert.-Radikal VI deuten. Andererseits könnte auch am verbrückten Radikal IV die Reaktionsverzweigung beginnen, wenn der Cyclopropanring durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel an beiden C-Atomen geöffnet wird. Von Phenoniumionen ist

1) VI. Mitteil.: C. RÜCHARDT und R. HECHT, Chem. Ber. 98, 2460 [1965], vorstehend.

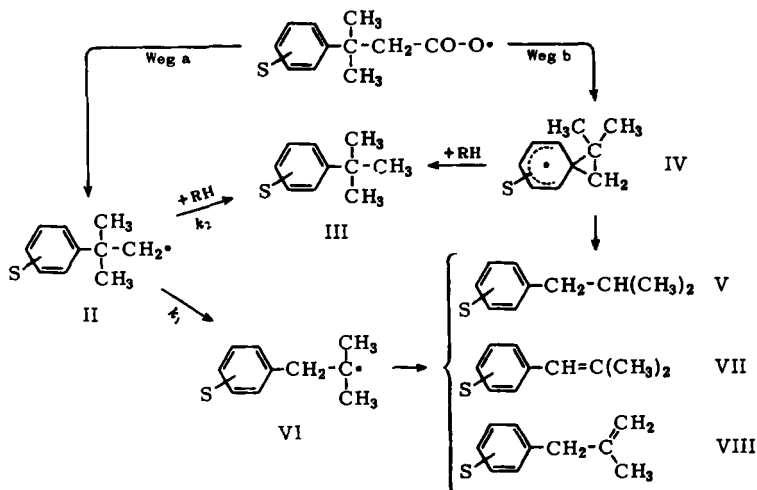
2) Aus der Dissertat. R. HECHT, Univ. München 1963; vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Bonn, 25.–28. April 1962; Kurzmitteil.: C. RÜCHARDT und R. HECHT, Tetrahedron Letters [London] 1962, 961.

3) C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2609 [1961]; C. RÜCHARDT und S. EICHLER, ebenda 95, 1921 [1962].

4) C. RÜCHARDT und H. TRAUTWEIN, Chem. Ber. 96, 160 [1963].

5) P. D. BARTLETT und R. R. HIATT, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 [1958]; P. D. BARTLETT und C. RÜCHARDT, ebenda 82, 1756 [1960].

bekannt, daß sie durch Angriff eines nucleophilen Teilchens am Dreiring unter Ringöffnung in Neutralverbindungen übergehen<sup>6)</sup>. Natürlich ist auch ein Nebeneinander beider Reaktionswege denkbar.



Wir versuchten eine Klärung durch Bestimmung der Abhängigkeit der Umlagerung vom Lösungsmittel und zersetzten deshalb  $\beta$ -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester (I, S = H) in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher H-Donor-Aktivität. Die gaschromatographisch erhaltenen Analysen enthält Tab. 1.

Tab. 1. Analyse der Produkte III, V, VII und VIII (S = H) bei der Zersetzung von  $\beta$ -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylester (I, S = H) in Lösungsmitteln unterschiedlicher H-Donor-Aktivität bei 130°

Lösungsmittel	Konz. Mol/l	Relative Ausbeute in %				Produkt- verhältnis III/(V + VII + VIII)
		III	V	VIII	VII	
Thiophenol	1.02	100	—	—	—	$\infty$
Tetralin	1.00	55	42	1.3	1.7	1.22
Diisopropylbenzol <sup>a)</sup>	1.02	29	66	4	1	0.41
Toluol/ Benzylmercaptan <sup>b)</sup>	1.01	29	64	2	5	0.41
<i>p</i> -Xylol	1.01	28	66	4	2	0.39
Cumol	1.01	25	64	8	3	0.33
Diisobutyläther	1.04	22	63	11	4	0.28
Toluol	1.01	20	64	7	9	0.25
Toluol/Benzol <sup>c)</sup>	1.01	16	72	6	6	0.19
Benzol	1.00	5	78	8	9	0.05

<sup>a)</sup> Isomerengemisch.

<sup>b)</sup> 1 Mol Benzylmercaptan// Toluol.

<sup>c)</sup> Volumenverh. 1:1.

<sup>6)</sup> s. z. B. A. STREITWIESER, Solvolytic Displacement Reactions, S. 144ff., McGraw Hill, New York 1962.

Die Umlagerung wird in Lösungsmitteln hoher H-Donor-Aktivität stark zurückgedrängt und in Thiophenol sogar vollkommen unterdrückt. Reaktionsweg b scheidet aus, da das Verhältnis der H-Aufnahme an den beiden C-Atomen des Cyclopropanringes in IV sich nicht parallel mit der H-Donor-Aktivität des Lösungsmittels ändern sollte. Reaktionsweg a mit anschließender Konkurrenz der Neophylradikale II zwischen Isomerisierung zu VI und Aufnahme eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel wird den Ergebnissen am besten gerecht.

Eine experimentell nicht ausgeschlossene, wenn auch recht unwahrscheinliche Alternative besteht dann, wenn die Stabilitätsreihe  $VI > IV > II$  erfüllt ist. IV könnte dann unter Ringöffnung in VI übergehen, wodurch die Isomerisierungsprodukte V, VII und VIII entstehen. Wenn die direkte Ringöffnung von IV durch Übernahme eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel ausschließlich an der nicht substituierten  $CH_2$ -Gruppe des Cyclopropanringes unter Bildung von tert.-Butylbenzol erfolgt, so ließen sich die Daten der Tab. I ebenfalls deuten. Ringöffnungen der Phenoniumionen verlaufen meist spezifisch an dem C-Atom mit höherem Carboniumcharakter<sup>7)</sup>, und auch der Angriff am Phenoniumradikal könnte selektiv erfolgen. Die in jüngster Zeit beobachteten Ringöffnungen von Bromoniumradikalen<sup>8)</sup> sprechen jedoch dafür, daß dieser Angriff am C-Atom mit höherem Radikalcharakter, also an der Dimethylmethylengruppe erfolgen sollte. Das stereochemische Kriterium, welches eine Unterscheidung prinzipiell ermöglichen sollte, ist beim primären Neophylradikal nicht ohne weiteres anwendbar.

Der Befund, daß die Decarboxylierung der  $\beta$ -Phenyl-isovaleryloxy-Radikale unverbrückte Neophylradikale erzeugt, lud dazu ein, ähnliche Versuche mit den substituierten Perestern I durchzuführen, um die Möglichkeit der Nachbargruppenbeteiligung auch hier zu überprüfen. Man kann auf diese Weise rel. Wanderungsgeschwindigkeiten der Arylreste in der beobachteten Radikalumlagerung bestimmen und die Daten mit denen früherer Untersuchungen<sup>3,4)</sup>, bei denen substituierte Neophylradikale auf anderen Wegen erzeugt wurden, vergleichen. Die Thermolyse substituiertes  $\beta$ -Phenylperisovaleriansäure-tert.-butylester I wurde hierzu in Toluol, Cumol, *p*-Xylol und Tetralin vorgenommen. Die relativen Ausbeuten an tert.-Butylbenzol (III), Isobutylbenzol (V), 3-Phenyl-isobuten-(1) (VIII) und  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-styrol (VII) bzw. deren subst. Vertretern wurden quantitativ gaschromatographisch bestimmt.

Das Produktverhältnis (V + VII + VIII) zu III wird durch die Konkurrenzkonstante  $k_1/k_2$  bestimmt, da es sich um die Konkurrenz einer unimolekularen und einer pseudounimolekularen Reaktion handelt (Gl. (1)).

$$\frac{(V + VII + VIII)}{III} = k_1/k_2(RH) \quad (1); \quad \frac{(V + VII + VIII)^s}{III^s} = k_1^s/k_2(RH) \quad (2)$$

Das gleiche gilt für die Isomerisierung substituiertes Neophylradikale (Gl. 2)). Es ist dabei anzunehmen, daß die *RG*-Konstante  $k_2$  in allen Fällen praktisch gleich groß, also unabhängig vom Substituenten ist<sup>3,4,9)</sup> da die Substituenten zu weit entfernt

7) s. l. c.<sup>6)</sup>, S. 149, und R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH, G. SEIDL und I. WIMMER, Liebigs Ann. Chem. 671, 41 [1964], und dort zit. Lit.

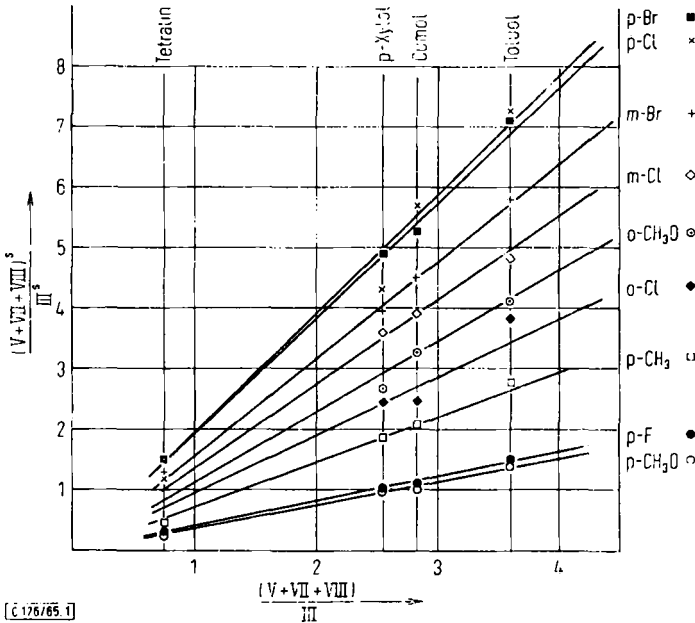
8) P. S. SKELL, R. G. ALLEN und N. D. GILMOUR, J. Amer. chem. Soc. 83, 504 [1961]; P. S. SKELL, D. L. TULEEN und P. D. READIO, ebenda 85, 2850 [1963].

9) Der minimale Substituenteneinfluß auf die Thermolyse-*RG* der Perester I<sup>1)</sup> stützt diese Annahme; s. a. M. M. MARTIN und G. J. GLEICHER, J. Amer. chem. Soc. 86, 233, 238, 242 [1964].

vom Reaktionsort auftreten. Durch Division von Gl. (1) und Gl. (2) erhält man einen Ausdruck (Gl. (3)) für die relative  $RG$ -Konstante  $k_1^s/k_1$  der Wanderung der Arylreste, bezogen auf die Wanderung des unsubstituierten Phenyls unter gleichen Bedingungen.

$$\frac{(V + VII + VIII)^s/III^s}{(V + VII + VIII)/III} = k_1^s/k_1 = k_{\text{relativ}}^s \quad (3)$$

Die Auswertung der in Tab. 3 im Versuchsteil wiedergegebenen analytischen Ergebnisse erfolgt am besten graphisch. Trägt man das Produktverhältnis der Zersetzung eines substituierten Peresters I für die vier verwendeten Lösungsmittel als Ordinate auf und das unter gleichen Bedingungen ermittelte Produktverhältnis des unsubstituierten Peresters als Abszisse, so erhält man Gerade, deren Steigungen die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten  $k_{\text{relativ}}^s$  sind (Abbild.).



Graphische Ermittlung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten substituierter Phenylreste bei der Thermolyse von  $\beta$ -Aryl-perisovaleriansäure-tert.-butylestern I bei  $130^\circ$

In Tab. 2 finden sich die Werte der rel.  $RG$ -Konstanten zusammen mit den bei der Decarbonylierung substituierter  $\beta$ -Phenyl-isovaleraldehyde<sup>3)</sup> bestimmten. Die Übereinstimmung ist sehr gut und stützt die Annahme, daß in beiden Fällen Neophylradikale auftreten, die – unabhängig von ihrer Herkunft – der Konkurrenz zwischen Umlagerung und H-Aufnahme unterliegen. Wegen ungenügender Trennung bei der gaschromatographischen Analyse und des hohen Ausmaßes an Isomerisierung sind die Werte der  $p$ -Nitro- und  $p$ -Cyan-phenyl-Wanderung weniger genau und nur wegen ihrer Größenordnung interessant. Selbst in Tetralin, dem besten verwendeten H-Donor, isomerisieren  $p$ -Cyan- und  $p$ -Nitro-neophyl-Radikale zu über 95%. Vermutlich ist selbst die Diskrepanz der Wanderungsgeschwindigkeit des  $p$ -Cyan-phenylrestes in der Aldehyd-Decarbonylierung und der Perester-Zersetzung nicht real.

Tab. 2. Relative Wanderungsgeschwindigkeiten substituierter Phenylreste bei Neophylumlagerungen bei 130°

Substituent	Perester-Zersetzung	Aldehyd-Decarboxylierung <sup>3)</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	0.36	0.35
<i>p</i> -F	0.40	0.38
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	0.72	0.65
<i>o</i> -Cl	0.95	0.90
unsubst.	= 1.00	= 1.00
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O	1.12	1.10
<i>m</i> -Cl	1.38	1.55
<i>m</i> -Br	1.59	1.70
<i>p</i> -Cl	1.76	1.82
<i>p</i> -Br	1.91	1.79
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	31	—
<i>p</i> -CN	35	19

Die beobachtete Reaktivitätsfolge wurde kürzlich analysiert<sup>3)</sup>, weswegen eine erneute Diskussion unterbleibt. Die Resultate lehren, daß in beiden Reaktionen und ebenso bei der KHARASCH-Reaktion substituierter Neophylchloride<sup>4)</sup> keine Nachbargruppenbeteiligung der  $\beta$ -Arylreste nachweisbar ist. Diese sollte sich nämlich in den drei Reihen unterschiedlich auswirken, da die austretenden Gruppen, CO<sub>2</sub>, CO oder Cl, verschieden sind. Bekanntlich spielt bei Ionisationsreaktionen die Hilfestellung benachbarter Gruppen eine um so geringere Rolle, je früher der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate erreicht wird<sup>10)</sup>. Aliphatische Acyloxyradikale spalten schon bei Raumtemp. spontan CO<sub>2</sub> ab<sup>11)</sup>, die Aldehyd-Decarboxylierung läßt sich erst oberhalb von 130° erfolgreich durchführen, da die CO-Abspaltung darunter unterbleibt<sup>12)</sup>. Die KHARASCH-Reaktion aber läuft im Temp.-Bereich von 0—30° ab<sup>4)</sup>.

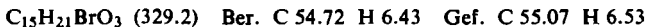
Herrn Professor Dr. R. HUISGEN danken wir für die freundliche Förderung unserer Arbeit, Herrn H. SCHULZ für die Durchführung der Mikroanalysen und den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN MÜNCHEN für die Überlassung von tert.-Butylhydroperoxyd.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

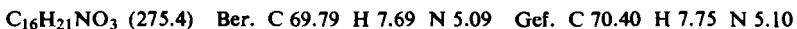
### 1. Darstellung der Perester

Die Darstellung der meisten Perester<sup>1)</sup> und der Vergleichspräparate für die Gaschromatographie<sup>3)</sup> wurde bereits beschrieben.

$\beta$ -[*m*-Brom-phenyl]-perisovaleriansäure-tert.-butylester wurde aus dem Säurechlorid<sup>3)</sup>, wie für den unsubstituierten Vertreter beschrieben<sup>1)</sup>, in 85-proz. Ausb. bereitet. Farbl. Öl mit  $n_D^{20}$  1.5188 und einer Carbonylbande bei 1770/cm.



$\beta$ -[*p*-Cyan-phenyl]-perisovaleriansäure-tert.-butylester erhielt man aus dem Säurechlorid<sup>3)</sup> wie üblich<sup>1)</sup> mit 85% Ausb. als farbl. Öl mit  $n_D^{20}$  1.5083 und einer Carbonylbande bei 1771/cm.



<sup>10)</sup> S. z. B. bei R. HUISGEN und C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. 601, 1 [1956].

<sup>11)</sup> S. z. B. bei M. SZWARC in J. O. EDWARDS, Peroxide Reaction Mechanism, S. 153ff., Interscience Publ., New York, London 1960.

<sup>12)</sup> S. WINSTEIN und F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. 69, 2916 [1947].

2. Thermolyse des  $\beta$ -Phenyl-perisovaleriansäure-tert.-butylesters (*I*, *S* = *H*) in verschiedenen Lösungsmitteln

Molare Lösungen des Peresters in den frisch dest. Lösungsmitteln wurden bereitet. 1 ccm davon wurde in eine dickwandige kleine Ampulle gefüllt, die nach Abkühlen auf  $-50^\circ$  mit Lampenstickstoff gespült und dann zugeschmolzen wurde. Nach 8stdg. Erhitzen auf  $130^\circ$  im Ölthermostaten kühlte man die Ampulle in flüss. Stickstoff, öffnete sie und ließ sie wegen des entweichenden Kohlendioxids nur langsam auf Raumtemperatur kommen. Die gaschromatographische Bestimmung der Produkte wurde bereits beschrieben<sup>13)</sup>. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

3. Bestimmung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten

Die zur Messung ausgewählten Lösungsmittel Tetralin, *p*-Xylol, Cumol und Toluol wurden mit kleinen Portionen konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis nur mehr schwache Verfärbung eintrat. Anschließend wurde mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Bei Cumol und Tetralin mußte die Reinigung jeweils nach 10 Tagen wiederholt werden, andernfalls waren die Versuchsergebnisse schlecht reproduzierbar. Auch die Lagerung in dunklen Flaschen unter  $N_2$  brachte nur eine teilweise Besserung.

Die Zersetzungen nahmen wir vor, wie oben beschrieben, die gaschromatographische Bestimmung erfolgte unter früher erprobten Bedingungen<sup>3)</sup>. Tab. 3 enthält die analytischen Daten.

Tab. 3. Thermolyseprodukte der Perester  $S-C_6H_4-C(CH_3)_2-CH_2-CO-OO-C(CH_3)_3$  in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $130^\circ$

Lösungs- mittel	Konz. Mol/l	Ausb. an Kohlenwasserstoffen III, V, VII und VIII				
		Summe in %	Zusammensetzung in %			
			III	V	VIII	VII
<i>S</i> = <i>H</i>						
Tetralin	0.95		55.7	41.5	1.3	1.3
Tetralin	1.00	98	54.6	42.3	1.8	1.3
<i>p</i> -Xylol	0.99		28.2	65.8	3.6	2.5
<i>p</i> -Xylol	1.02		27.9	66.0	4.1	2.1
Cumol	1.01		26.4	63.3	7.0	3.3
Cumol	1.00		26.4	63.3	6.4	3.9
Cumol	1.02	42	25.8	63.3	9.3	1.7
Toluol	1.01	39	21.9	68.8	5.1	4.2
Toluol	1.06		21.6	68.7	5.8	4.0
<i>S</i> = <i>p</i> - $CH_3O$						
Tetralin	0.60		80.7	19.3		
<i>p</i> -Xylol	1.03		50.6	44.5	2.7	2.2
<i>p</i> -Xylol	1.00	69	51.1	42.4	4.7	1.8
Cumol	1.00		49.0	45.3	5.7	—
Cumol	1.00	43	50.2	42.6	5.6	1.6
Toluol	1.01		41.4	52.5	3.9	2.2
<i>S</i> = <i>p</i> - $CH_3$						
Tetralin	0.99	78	65.1	34.9		
<i>p</i> -Xylol	1.02		32.7	59.5	3.6	4.3
<i>p</i> -Xylol	0.96	83	37.3	56.4	4.0	2.4
Cumol	0.76		30.6	58.6	5.6	5.3
Cumol	1.00	60	34.5	56.9	6.9	1.7
Toluol	0.95		25.7	64.8	5.7	3.8
Toluol	1.00	67	27.0	67.5	4.5	1.0

<sup>13)</sup> C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2599 [1961].

Tab. 3 (Fortsetzung)

Lösungs- mittel	Konz. Mol/l	Ausb. an Kohlenwasserstoffen III, V, VII und VIII				
		Summe in %	III	Zusammensetzung in %		
				V	VIII	VII
<i>S = p-F</i>						
Tetralin	0.99		75.1	24.9		
Tetralin	1.00	84	77.9	20.4	1.7	
<i>p</i> -Xylol	0.98		48.6	46.4	3.2	1.8
<i>p</i> -Xylol	0.98	59	50.9	44.9	2.4	1.8
Cumol	0.98		46.2	46.2	5.5	2.2
Cumol	1.00	69	48.5	39.5	9.0	3.0
Toluol	1.02	53	38.0	53.9	5.0	3.2
Toluol	0.99	59	42.4	53.9	3.7	—
<i>S = p-Cl</i>						
Tetralin	0.98		53.1	43.8	2.3	0.8
<i>p</i> -Xylol	1.00		19.1	70.0	4.9	5.7
<i>p</i> -Xylol	1.02	55	18.7		74.6	6.6
Cumol	1.00		15.2		79.5	5.4
Cumol	1.01	64	14.7	69.2	10.7	5.5
Toluol	1.03		12.1	66.9	10.7	10.4
<i>S = m-Cl</i>						
<i>p</i> -Xylol	1.04		21.7	70.3	4.3	3.7
<i>p</i> -Xylol	1.01	68	21.6	73.6	2.4	3.3
Cumol	0.98		20.4	68.7	7.4	3.5
Toluol	1.03	51	17.1	72.0	7.7	3.2
<i>S = o-Cl</i>						
<i>p</i> -Xylol	1.00	84.6	29.0	61.2	6.5	3.4
<i>p</i> -Xylol	1.01	56.3	29.3	62.0	6.6	2.1
Cumol	1.00	44.7	28.7	58.0	10.3	3.0
Cumol	1.00		28.9	57.7	9.9	3.6
Cumol	0.98		29.3	57.0	11.4	2.2
Toluol	1.00	43.5	20.8	62.9	9.8	6.5
Toluol	0.98	45.1	20.8	66.8	9.3	3.0
<i>S = p-Br</i>						
Tetralin	1.01		39.9	56.7	3.4	—
<i>p</i> -Xylol	0.98		16.9	72.3	5.5	5.3
Cumol	0.98	52.3	16.0	70.8	9.7	3.5
Toluol	1.00	73.2	12.3	78.1	6.0	3.6
<i>S = m-Br</i>						
Tetralin	0.99		43.5	56.5	—	—
Tetralin	0.99	76.2	42.7	54.2	3.2	—
<i>p</i> -Xylol	1.03		20.2		79.0	0.8
Cumol	1.00		18.2	73.8	5.7	2.3
Toluol	1.00	49.7	14.7	73.7	7.7	3.9
Toluol	0.84		14.7	69.8	10.2	5.4
<i>S = o-CH<sub>3</sub>O</i>						
<i>p</i> -Xylol	1.01	51.5	27.2	65.5	4.6	2.7
Cumol	0.95	71.3	23.2	68.9	5.4	2.4
Toluol	1.04	34.4	19.6	69.6	7.2	3.7
<i>S = p-CN</i>						
Tetralin	1.00	64.1	3.5	96.5	—	—
<i>S = p-NO<sub>2</sub></i>						
Tetralin	1.01	13.7	3.9	96.0	—	—