

Christoph Rüchardt und Harald Böck

Organische Peroxide, VI¹⁾

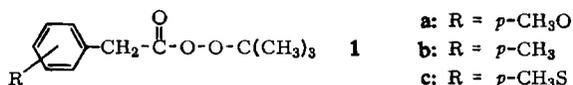
Die Zerfallsgeschwindigkeit des *p*-Methylmercapto-phenylperessigsäure-tert.-butylesters

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

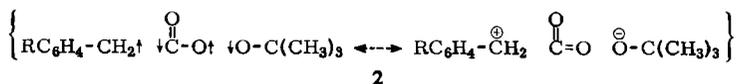
(Eingegangen am 5. September 1966)

Die Zerfallsgeschwindigkeit des *p*-Methylmercapto-phenylperessigsäure-tert.-butylesters ist geringer als die des *p*-Methoxy-phenylperessigsäure-tert.-butylesters²⁾ und ordnet sich der früher ermittelten σ^+ -Beziehung ein. Dies ist durch einen polaren Effekt im Übergangszustand der Thermolyse, nicht aber durch unterschiedliche Stabilität der entstehenden Benzylradikale deutbar.

Obwohl Kettenschritte von Radikalreaktionen sehr rasch ablaufen³⁾, werden Struktureinflüsse auf die Geschwindigkeit gemäß dem *Hammond-Prinzip*⁴⁾ meist anhand der unterschiedlichen Stabilität dabei gebildeter Radikale gedeutet. Man besitzt heute jedoch guten Grund zu der Annahme, daß die Übergangszustände radikalischer Reaktionen zwar oft dem Produkt ähneln, in ihrer Stabilität aber entscheidend von polaren Effekten^{1,2,5)} beeinflusst werden können. Besonders eindeutig hierfür spricht die σ^+ -Beziehung⁶⁾ für die Zerfallsgeschwindigkeit substit.



Phenylperessigsäure-tert.-butylester **1**^{2,7,8)}. Für die Reaktion wurden durch laufende Bestimmung der Peresterkonzentration und durch Radikalabfangversuche mit Jod in Toluol fast identische ρ -Werte festgestellt²⁾. Zur Interpretation diskutierte man die Beteiligung polarer Grenzformeln **2** am Übergangszustand der homolytischen Peresterfragmentierung⁹⁾.



¹⁾ V. Mitteil.: Ch. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1878 (1966).

²⁾ P. D. Bartlett und Ch. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

³⁾ C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 36, John Wiley, New York 1957.

⁴⁾ G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **77**, 334 (1955).

⁵⁾ C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn und F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1537 (1948). Für Übersichten s.: R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms, S. 200, W. A. Benjamin, New York — Amsterdam 1965; J. A. Howard und K. U. Ingold, Canad. J. Chem. **41**, 1744 (1963). Letzte Lit.-Stelle: J. K. Kochi, J. org. Chemistry **30**, 3275 (1965).

⁶⁾ Übersicht bei L. M. Stock und H. C. Brown, in V. Gold, Advances in Physical Organic Chemistry, Band **1**, S. 35, Academic Press, London und New York 1963.

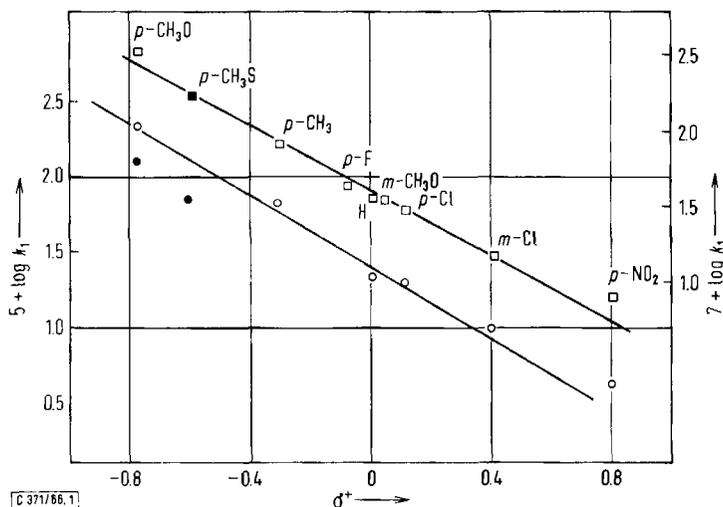
⁷⁾ Ch. Rüchardt und S. Eichler, Chem. Ber. **95**, 1921 (1962).

⁸⁾ Übersicht bei Ch. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 251 (1966), und l. c.¹⁾

⁹⁾ P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

Die Bevorzugung der σ^+ - vor der einfachen σ -Beziehung war allerdings nur durch die RG -Konstante der p -methoxy- und p -methylsubstituierten Perester **1a** und **1b** gerechtfertigt. *Streitwieser* und *Perrin* übten daher an der Interpretation der Daten Kritik¹⁰⁾. Sie schlugen vor, daß die Abweichungen von der einfachen Hammettschen σ -Beziehung bei der Thermolyse von **1a** und **1b** durch den stabilisierenden Einfluß ihrer Substituenten auf die entstehenden Benzyl-Radikale zu deuten seien. Sie sagten voraus, daß der p -Methylmercapto-phenylperessigsäure-tert.-butylester (**1c**) rascher zerfallen müsse als **1a**, obwohl die σ^+ -Beziehung⁶⁾ das Gegenteil erwarten läßt.

Aus der Bindungsenergie substit. Benzylbromide¹¹⁾, den Ionisationspotentialen substit. Benzylradikale¹²⁾ und der RG substit. Benzylbromide mit Chrom(II)-chlorid^{12a)} folgt allerdings, daß Substituenten die Benzylradikal-Stabilität nur wenig beeinflussen. Auch die ausführliche Interpretation der Substituenteneffekte auf physikalische Eigenschaften stabiler Radikale durch *Walter*¹³⁾ führte zu dem Schluß, daß die Stabilität substit. Benzylradikale nicht einer Hammett-Beziehung folgen dürfte^{13a)}. Thioäthergruppen stabilisieren benachbarte Radikalzentren stärker als Äthergruppen, wie jüngst von *Bridger* und *Russell* aufgezeigt¹⁴⁾.



σ^+ -Beziehung für die RG der thermischen Zerfalls der Perester **1**. Offene Punkte aus l. c. 2.7), volle Punkte aus dieser Arbeit. \square Ordinate links; RG durch Verfolgen der Peresterkonz. bei 90.6° in Chlorbenzol ermittelt. \circ Ordinate rechts; RG durch Abfangversuche mit Jod in Toluol bei 56.0° bestimmt. Die geringe Abweichung der beiden in dieser Arbeit bestimmten Punkte dürfte durch die Verwendung eines anderen thermostatisierten Zellenhalters im Spektrometer verursacht sein

10) *A. Streitwieser* und *C. Perrin*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4938 (1964).

11) *C. H. Leigh*, *A. H. Sehon* und *M. Szwarc*, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **209**, 97 (1951).

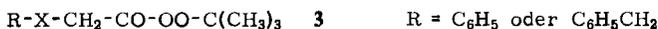
12) *A. G. Harrison*, *P. Kebarle* und *F. Lossing*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 777 (1961); 12a) *J. K. Kochi* und *D. D. Davis*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5264 (1964).

13) *R. I. Walter*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1923 (1966); 13a) s. a. *J. E. Hodgkins* und *D. E. Margarity*, ebenda **87**, 5322 (1965), für eine spektroskop. Untersuchung substit. Benzylradikale.

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

Die Synthese von **1c** aus dem Säurechlorid mit *tert.*-Butylhydroperoxid gelang nur unter streng standardisierten Bedingungen und Vermeidung eines Überschusses an Hydroperoxid. Wir vermuten, daß die Oxydation der Thioätherfunktion stört. Die Zerfallskinetik von **1c** wurde IR-spektroskopisch in Äthylbenzol und Chlorbenzol bei 90.6° und durch Abfangen der entstehenden Radikale mit Jod in Toluol bei 56.0° wie früher²⁾ bestimmt. Nach beiden Methoden ist die *RG*-Konstante *kleiner* als die von **1a**. Die Abbild. zeigt zudem, daß sich die Werte glatt der früher²⁾ ermittelten σ^+ -Beziehung einordnen.

Die Voraussage von *Streitwieser* und *Perrin* hat sich demnach nicht erfüllt und das Konzept des polaren Effektes beim Peresterzerfall^{1, 2, 5, 8)} hat eine neue Stütze gefunden. Im Einklang mit diesen Ergebnissen wurde jüngst festgestellt¹⁵⁾, daß Perester **3a** rascher homolytisch fragmentieren als **3b**, was ebenfalls für den polaren Effekt als *RG*-bestimmenden Faktor gewertet wurde.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner Forschungsstiftung danken wir für ihre großzügige Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Peresters **1c**

4-Methylmercapto-phenylessigsäurechlorid: 15.0 g (82.5 mMol) *4-Methylmercapto-phenylessigsäure*¹⁶⁾ mit Schmp. 98–100° (Lit.¹⁶⁾: 92–94°) ließ man bei 60° mit 10.8 g (90.8 mMol) *Thionylchlorid* und 600 mg (8.2 mMol) Dimethylformamid bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung 2.5 Stdn. reagieren. Durch Destillation bei 121–122°/0.001 Torr isolierte man 13.9 g (77%) *Säurechlorid* mit n_D^{20} 1.5721.

Mit konz. *Ammoniak* stellte man aus einer Probe das *4-Methylmercapto-phenylessigsäureamid* mit Schmp. 190–191° (aus Äthanol) her.



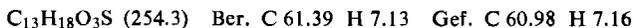
4-Methylmercapto-phenylperessigsäure-tert.-butylester: Für die Darstellung ist es erforderlich, folgende Bedingungen exakt einzuhalten, da andernfalls Ausbeute und Reinheit stark abfallen können.

Zu 1.69 g (21.4 mMol) absol. *Pyridin* in 50 ccm Petroläther (40–60°) tropfte man bei 0° aus zwei Tropftrichtern unter kräftigem Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 4.25 g (21.2 mMol) *Säurechlorid* in 50 ccm Petroläther/Äther (4:1 Vol.) und 1.92 g (21.3 mMol) 99-proz. *tert.-Butylhydroperoxid* in 50 ccm Petroläther mit gleicher Geschwindigkeit ein. Von einem klebrigen gelben Niederschlag wurde dekantiert. Durch Waschen mit 0.1 *n* H₂SO₄, 2 *n* Na₂CO₃-Lösung und Wasser bei 0°, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. isolierte man 3.2 g (60%) rohen *Perester*, der durch mehrfache Tieftemperaturkristallisation

¹⁵⁾ Ch. Rüchardt, H. Böck und I. Ruthardt, *Angew. Chem.* **78**, 268 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 253 (1966).

¹⁶⁾ R. C. Elderfield und K. L. Burgess, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1980 (1960).

aus Petroläther (40–60°) gereinigt werden mußte. Ausb. 800 mg (15%), farblose Blättchen mit Schmp. 44–46°.



Die Carbonylfrequenz im IR-Spektrum lag bei 1766/cm (Äthylbenzol), das NMR-Spektrum setzte sich aus vier Singulets bei τ 2.86 (1), 6.51 (2), 7.57 (3), und 7.79 (9) zusammen (CCl₄).

Kinetische Messungen

Der Zerfall von **1c** wurde durch Verfolgen der Extinktion der Carbonylbande im IR wie beschrieben^{2,17)} bei 90.6° kinetisch untersucht. Tab. 1 enthält die Meßwerte.

Tab. 1. Thermolyse von **1c** bei 90.6°, IR-spektroskopisch verfolgt

Konz. Mol/l	Lösungsmittel	linearer Bereich in %	10 ⁴ · k ₁ (sec ⁻¹) ^{a)}
0.157	Äthylbenzol	60	11.1 ± 0.3
0.188	Äthylbenzol	75	12.1 ± 0.3
0.0393	Äthylbenzol	75	11.3 ± 0.2
0.0387	Äthylbenzol	100	10.7 ± 0.1
0.0384	Chlorbenzol	85	16.7 ± 0.3

a) Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um den mittleren Fehler des Mittelwertes¹⁸⁾.

Radikalabfangversuche

Zum Vergleich mit Lit.-Werten²⁾ wurde die Zerfallskinetik von **1c** auch durch die Entfärbung von anwesendem Jod in Toluol bei 498 m μ ($\epsilon = 967 \pm 27$) und 56.0° verfolgt²⁾. Zur Messung diente ein Einstrahl-Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, das mit einem thermostatisierbaren Küvettenhalter¹⁹⁾ versehen war. Da erwartet wurde, daß der in dieser Arbeit verwendete Küvettenhalter in der Meßzelle eine etwas unterschiedliche Temperatur aufrechterhält als der früher beschriebene²⁾, wurde die Kinetik der Radikalbildung aus dem Perester **1a** zur Kontrolle wiederholt. Der Wert (Tab. 2) liegt etwas unter dem früher bestimmten (2.1×10^{-5} /sec bei 56.0°²⁾); s. Abbild.), weshalb auch die RG des Peresters **1c** die gleiche Korrektur erfahren müßte. Die Auswertung erfolgte wie früher²⁰⁾.

Tab. 2. Kinetik der Radikalbildung aus den Perestern **1a** und **1c** durch Abfangversuche mit Jod in Toluol

Perester	mMol/l	J ₂ (mMol/l)	10 ⁵ · k ₁ (sec ⁻¹)
1a	90.1	0.957	1.25
1a	89.6	0.957	1.33
1c	76.1	0.746	0.775
1c	76.1	0.746	0.677

17) Ch. Rüchardt und R. Hecht, Chem. Ber. **98**, 2460 (1965).

18) F. W. Küster, A. Thiel und F. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, S. 188, 266, W. De Gruyter & Co., Berlin 1955.

19) Beschreibung in Dissertat. H. J. Quadbeck-Seeger, Univ. München 1967.

20) In I. c.²⁾ wurde auf S. 1762, I. Spalte, 4. Absatz, 10. Zeile, die zur Auswertung dienende Formel verdruckt. Sie muß lauten: $k = -\lambda/\epsilon \cdot (P_0)$.