

Wilhelm P. Neumann und Klaus Rübsamen

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, III¹⁾

Zum Mechanismus des induzierten radikalischen Zerfalls von Diacylperoxiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 23. November 1966)

Der radikalische Zerfall des Dibenzoyl- und Diacylperoxids wird von Stannylnadikalen $R_3Sn\cdot$ zumindest ganz überwiegend durch Angriff an der Peroxidbrücke induziert, wie mittels Markierung der Carbonylgruppen mit ^{18}O gezeigt wird. Es liegt ein S_R2 -Mechanismus vor.

Der induzierte radikalische Zerfall von Diacylperoxiden wird oft dadurch schwer überschaubar, daß das induzierende Teilchen mit dem angegriffenen Molekülteil keine stabile, isolierbare Verbindung eingeht. Art und Ort der Induzierung des Zerfalls sind dann nur indirekt rekonstruierbar. Erfolgversprechend erschienen uns hier Untersuchungen mit Hilfe von Stannylnadikalen $R_3Sn\cdot$, die den Zerfall aromatischer und aliphatischer Diacylperoxide sehr stark induzieren¹⁾.

Stannylnadikale sind in Lösung leicht aus Organozinnhydriden zu erzeugen, zerfallen nicht spontan weiter und reagieren auch nicht mit den hier gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie dürften ein allgemeiner nützliches Reagenz bei radikalischen Reaktionen sein²⁾.

Am Beispiel des Zerfalls von Dibenzoylperoxid wurden die denkbaren Möglichkeiten der Induzierung diskutiert, ein Angriff des induzierenden Teilchens am Carbonylsauerstoff erschien plausibler³⁾. Allerdings greifen Äthoxyäthyl-Radikale zumindest teilweise^{4,5)}, Triphenylmethyl-Radikale sogar ausschließlich⁵⁾ an der Peroxid-Brücke an. Für Stannylnadikale ist zunächst ein Angriff am Carbonylsauerstoff, wie er von der radikalischen Hydrostannierung von Carbonylverbindungen her bekannt ist⁶⁾, denkbar.

Eine Klärung sollte mittels Diacylperoxiden **1**, deren Carbonylgruppen durch ^{18}O markiert sind⁷⁾, zu erreichen sein, siehe Gleichung (1): Entstehen beim induzierten Zerfall zwei freie Acyloxyradikale **4**, die dann in bekannter Weise **III** + **IV**¹⁾ weiterreagieren, so führt ihre Mesomerie ausschließlich zu einem Stannylester **5** mit Gleichverteilung der ^{18}O -Markierung zwischen Carbonyl- und Ester-Sauerstoff. Wird das Stannylnadikal dagegen im induzierenden Schritt sogleich in definierter Weise fixiert,

¹⁾ II. Mittel.: W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. 100, 1663 (1967).

²⁾ W. P. Neumann und Hch. Lind, Angew. Chem. 79, 52 (1967).

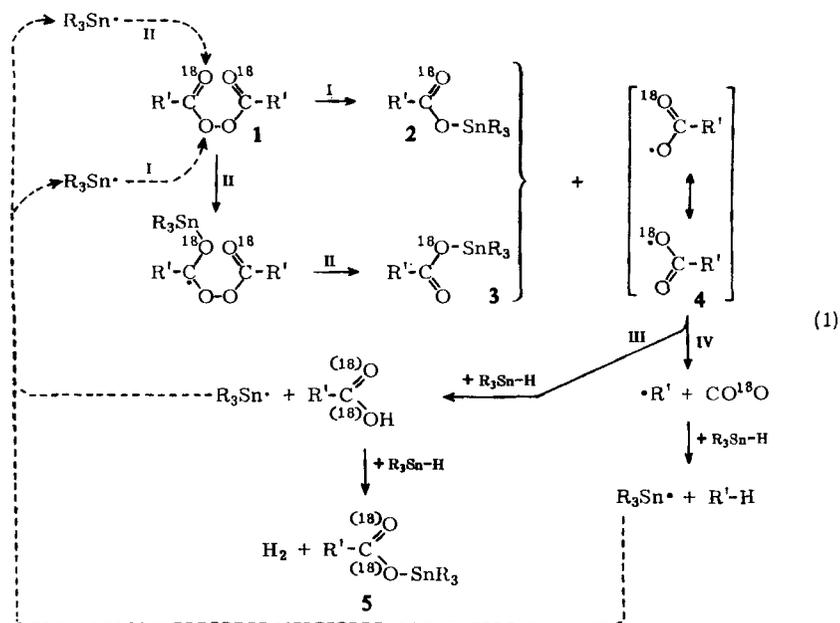
³⁾ C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 479, Verlag J. Wiley and Sons, New York 1957.

⁴⁾ D. B. Denney und G. Feig, J. Amer. chem. Soc. 81, 5322 (1959).

⁵⁾ W. von E. Doering, K. Okamoto und H. Krauch, J. Amer. chem. Soc. 82, 3579 (1960).

⁶⁾ W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964); W. P. Neumann und E. Heymann, Liebigs Ann. Chem. 683, 11 (1965).

⁷⁾ Bei allen Angaben über ^{18}O -Gehalte ist der natürliche Gehalt an diesem Isotop abgezogen.



so kommt eines der beiden möglichen Acyloxylradikale niemals als solches frei, seine ^{18}O -Markierung muß entweder im Carbonyl- (Weg I) oder im Ester-Sauerstoff (Weg II) des isolierten Stannylesters 2 bzw. 3 wiederzufinden sein. Nur die nicht angegriffene Molekülhälfte wird als mesomeres Radikal 4 frei und liefert Stannylester 5 mit Gleichverteilung der Markierung. Ort und Stärke der Markierung im tatsächlich isolierten Stannylester müssen also Aufschluß über den Mechanismus der Induzierung des Zerfalls durch Stannylnadikale geben. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß das gesamte Geschehen quantitativ erfaßt wird, insbesondere neben der Abfangreaktion III auch die Decarboxylierung IV.

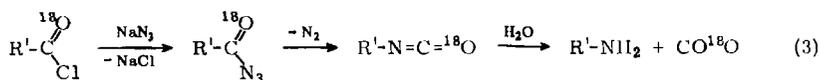
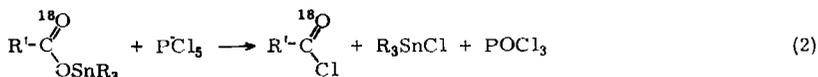
A. Dibenzoylperoxid

Aus Benzoylchlorid, dessen Carbonylgruppe mit ^{18}O markiert war (1.62‰⁷⁾), stellten wir Dibenzoylperoxid her und setzten dieses mit Tributylzinnhydrid in Benzol bei 50° um. Im isolierten Benzoesäure-stannylester, Gleichung (1) ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$), war der ^{18}O -Markierungsgrad der Carbonylgruppe zu bestimmen. Hierzu erschien es zweckmäßig, entweder das Carbonyl- oder das Ester-O-Atom auf definierte Weise zu entfernen, und das andere in CO_2 umzuwandeln, dessen ^{18}O -Gehalt dann leicht im Massenspektrometer zu bestimmen wäre.

Hydrolyse scheidet hierfür aus, ebenso Reduktion, da alle geprüften Reduktionsmittel zuerst an der Sn-O-Bindung angreifen und die entstehende freie Carbonsäure durch die Mesomerie ihres Anions die spezifische Markierung sinnlos macht. Auch Carbonylreagenzien führten nicht zum Ziel.

Schließlich fanden wir eine — bisher nicht bekannte — Umsetzung des Stannylesters zu Benzoylchlorid mittels PCl_5 geeignet. Sie ist exotherm und eliminiert, wie

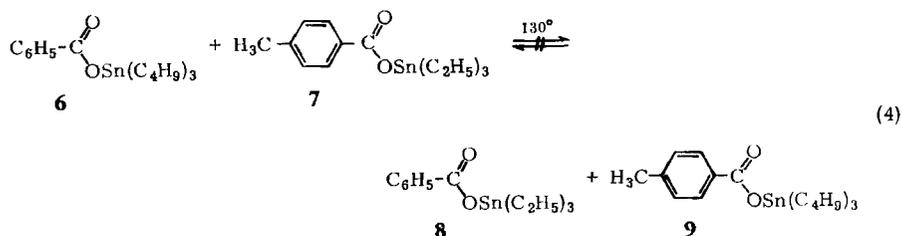
markierte Vergleichspräparate zeigten⁸⁾, den Ester-Sauerstoff, Gleichung (2) ($R' = C_6H_5$). Umwandlung des Benzoylchlorids in das Azid und ein etwas modifizierter Abbau nach *Curtius* lieferte nun CO_2 , das $1.19 \pm 0.02\%$ ⁷⁾ ^{18}O enthielt (Gleichung (3)).



Hieraus und aus der Stoffbilanz (s. Versuchsteil) folgt durch einfache Rechnung, daß pro Mol Peroxid **1** 1.41 ± 0.05 Mol Stannylester **2** mit Erhalt der Markierung in der Carbonylgruppe und 0.50 ± 0.05 Mol **3** mit Markierung des Ester-Sauerstoffs entstanden sind. Letztere stammen natürlich, zusammen mit einem gleichgroßen Anteil von **2**, aus dem mesomeren Radikal **4**. Außerdem entstanden 0.08 Mol CO_2 durch Decarboxylierung IV des Radikals **4**.

Die Reaktion verläuft also praktisch ausschließlich über Weg I, Gleichung (1), mit Angriff am Peroxid-Sauerstoff (innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen). Es liegt ein S_R2 -Mechanismus vor, bei dem die vom Stannylnradikal angegriffene Molekülhälfte nie als Radikal frei wird; sie behält deshalb ihren Markierungsgrad.

Voraussetzung für diese Beweisführung ist, daß das Molekül des Benzoessäure-stannylesters unter den Versuchsbedingungen stabil ist und nicht etwa allmählich die beiden Sauerstoff-Funktionen austauscht, vielleicht auf dem Wege über die bekannte Assoziation mit Pentakoordination am Zinn⁹⁾. Um dies auszuschließen, mischten wir Benzoessäure-tributylstannylester (**6**) mit *p*-Toluylsäure-triäthylstannylester (**7**), kochten eine Stunde in Benzol und heizten dann, nach Entfernen des Lösungsmittels, noch auf 130° . Danach war keine Spur der bei einem Austausch zu erwartenden Stannylester **8** bzw. **9** zu entdecken, Gleichung (4).



B. Diacetylperoxid

Aus Diacetylperoxid mit 1.00% ^{18}O in beiden Carbonylgruppen⁷⁾ erhielten wir gemäß Gleichung (1) ($R' = CH_3$) mit Tributylzinnhydrid einen Essigsäure-tributylstannylester, dessen Umwandlung in Acetylchlorid und Abbau nach *Curtius* gemäß

⁸⁾ E. Müller, Diplomarb., Univ. Gießen 1966.

⁹⁾ M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 90 (1963).

Gleichung (3) ($R' = CH_3$) zu CO_2 mit $0.80 \pm 0.05\%$ $CO^{18}O$ führte. Die Hauptreaktion ist also auch bei diesem Peroxid ein S_R2 -Mechanismus, Weg I, wobei das induzierende Stannylradikal an einem O-Atom der Peroxy-Brücke gebunden wird.

Pro Mol Peroxid 1, $R' = CH_3$, entstehen 1.02 ± 0.13 Mol Stannylester 2 ($R' = CH_3$, $R = C_4H_9$) unter Erhalt der Markierung, 0.25 Mol mit markiertem Ester-Sauerstoff sowie 0.73 Mol CO_2 . 0.77 ± 0.13 Mol 2 entstehen also auf dem Weg I. Ob außerdem eine Nebenreaktion, vielleicht Weg II bzw. ein anderer Mechanismus, abläuft, oder ob der zusätzliche Markierungsverlust (entsprechend 0.23 ± 0.13 Mol 2 pro Mol 1) durch andere Faktoren bewirkt wird, muß zunächst offen bleiben.

Ein unabhängiges, aber gleichlautendes Ergebnis liefert die Infrarot-Analyse. Hierzu kondensierten wir Essigsäure, deren beide Sauerstoff-Atome mit ^{18}O markiert waren, mit Tributylzinnhydrid, brachten die Lösung des entstandenen Stannylesters in den Strahlengang eines hochauflösenden IR-Spektrometers und kompensierten im Vergleichsstrahlengang mit der Lösung eines gleichen, aber nicht markierten Esters. Bei 1622/cm trat die $^{18}O=C$ -Absorption, bei 900/cm die $C-^{18}O-Sn$ -Absorption deutlich hervor. Ein Stannylester, den wir aus einer kleinen Menge Acetylperoxid mit 11.0% ^{18}O in den Carbonylgruppen und Tributylzinnhydrid nach Gleichung (1) erhalten hatten, zeigte die $C-^{18}O-Sn$ -Bande nur sehr schwach, die Carbonyl- ^{18}O -Bande jedoch in der erwarteten Stärke.

Bevor die geschilderten Versuche auszuwerten waren, mußte wieder, wie beim Benzoesäure-Derivat, die Stabilität des Stannylesters gesichert sein. Daß überhaupt ein von der Gleichverteilung deutlich verschiedener Markierungsgrad erhalten werden kann, legt das Fehlen eines nachträglichen Austausches der Sauerstoff-Funktionen schon sehr nahe. Zusätzlich erhitzen wir Essigsäure-tributylstannylester mit Propionsäure-triäthylstannylester erst mit, dann ohne Benzol auf $80-90^\circ$. Bei der nachfolgenden Fraktionierung i. Vak. konnte keine Spur an Essigsäure-triäthylstannylester, der bei einem Austausch entstehen müßte, entdeckt werden¹⁰. Salzartige Strukturen, die früher für Stannylester diskutiert wurden¹¹, sind hier also unzutreffend. Auch die Stannylester der aliphatischen Carbonsäuren sind, zumindest in benzolischer Lösung, völlig kovalent gebaut.

Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, und Herrn Dr. H. Rehling, Farbwerke Hoechst AG, danken wir herzlich für massenspektrometrische Analysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen sehr dankbar.

¹⁰) Versuch von A. Klingauf aus diesem Laboratorium.

¹¹) R. Okawara, D. E. Webster und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3287 (1960).

Beschreibung der Versuche

Bezüglich der Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen verwiesen¹¹⁾. IR-Spektren wurden mit dem Gittergerät Perkin-Elmer Modell 125 aufgenommen. Alle Gasanalysen und insbesondere CO¹⁸O-Bestimmungen wurden massenspektrometrisch ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren frei von Luft und Feuchtigkeit. Die beschriebenen Versuche wurden mindestens zweifach ausgeführt. — Für alle angegebenen ¹⁸O-Werte gilt Anmerkung⁷⁾.

[Carbonyl-¹⁸O]-Dibenzoylperoxid: Darstellung aus Benzoylchlorid mit $1.62 \pm 0.01\%$ ¹⁸O¹²⁾.

[Carbonyl-¹⁸O]-Diacetylperoxid: Aus [Carbonyl-¹⁸O]-Acetanhydrid und BaO₂¹³⁾. Gehaltsbestimmung durch Spontanzerfall in Benzol bei 75°. Ergebnis $1.00 \pm 0.05\%$ ¹⁸O.

Benzoessäure-tributylstannylester aus [Carbonyl-¹⁸O]-Dibenzoylperoxid: 4.84 g (20 mMol) Dibenzoylperoxid ($1.62 \pm 0.01\%$ ¹⁸O in den Carbonylgruppen) in 100 ccm Benzol werden innerhalb 5 Stdn. mit konstanter Geschwindigkeit zu einer auf 50° erwärmten, magnetisch gut gerührten Lösung von 23.3 g (80 mMol) (C₄H₉)₃SnH in 30 ccm Benzol getropft. Hierzu wird ein Normag-Dosiertrichter mit Kegelschliff-Ventil, bei dem keinerlei Verunreinigung durch Hahnfett möglich ist, verwendet. Es entweichen 452 Nml Gas (20.2 mMol). Der Stannylester wird nach Abtreiben von Benzol und überschüss. Hydrid fraktioniert. Sdp._{0.2} 135°, n_D^{20} 1.5162, Ausb. 14.2 g (34.5 mMol).

[¹⁸O]Benzoylchlorid aus Benzoessäure-tributylstannylester: Zu 7.20 g (34.5 mMol) PCl₅ in einer Claisen-Apparatur tropft man unter Eis/Kochsalz-Kühlung und magnet. Rühren langsam 14.2 g (34.5 mMol) Stannylester. Die Reaktion ist exotherm, der Kolbeninhalt verflüssigt sich bald. Nach Abtreiben von POCl₃ bei 20°/11 Torr erhält man 4.00 g (82.6%) Benzoylchlorid, Sdp.₁₁ 70–77°, und 11.2 g (100%) (C₄H₉)₃SnCl, Sdp._{0.2} 92°, n_D^{20} 1.4945. Benzoylchlorid wird nochmals fraktioniert, Sdp.₁₁ 71–73°, n_D^{20} 1.5500.

Curtius-Abbau von [¹⁸O]Benzoylchlorid: 1.40 g (10.0 mMol) des Benzoylchlorids werden in 10 ccm Benzol mit 1.0 g (15.4 mMol) frisch aktiviertem NaN₃ behandelt¹⁴⁾; es entstehen 229 Nml (10.2 mMol) Gas, fast reiner Stickstoff. Die Lösung des entstandenen Phenylisocyanats wird sogleich mit 20 ccm kalt mit HCl-Gas gesättigtem Benzol und 0.2 ccm wäßriger konz. Salzsäure verrührt, wobei man allmählich auf 50–60° erwärmt. Es entstehen 150 Nml CO₂ mit $1.19 \pm 0.02\%$ CO¹⁸O.

p-Toluylsäure-triäthylstannylester (7): Aus äquimolaren Mengen der freien Säure und (C₂H₅)₃SnH in Benzol unter magnet. Rühren und Erwärmen bis 80°. Farblose Kristalle (aus Cyclohexan), Schmp. 54°, Sdp._{0.2} 128°.



Versuch der Umsetzung von *p*-Toluylsäure-triäthylstannylester (7) mit Benzoessäure-tributylstannylester (6): 2.30 g bzw. 2.65 g (je 6.7 mMol) der beiden Ester werden gemischt und in 25 ccm Benzol 1 Stde. gekocht, dann nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis 130° erhitzt. Beim Erhitzen i. Vak. steigt der Sdp. sofort auf den Wert des eingesetzten Toluylsäureesters (128°/0.2 Torr). Man destilliert 1.8 g ab, die nach Schmp. und Misch-Schmp. reiner Toluylsäure-triäthylstannylester sind. Die bei einer Umsetzung nach Gleichung (4) zu erwartende tiefst siedende Komponente, Benzoessäure-triäthylstannylester (8) (Sdp._{0.2} 103°), ist also nicht entstanden.

¹²⁾ L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 41. Aufl., S. 115, W. de Gruyter & Co., Berlin 1962.

¹³⁾ J. C. Martin und E. H. Drew, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1232 (1961).

¹⁴⁾ J. Nelles, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1345 (1932).

Essigsäure-tributylstannylester aus [Carbonyl- ^{18}O]-Diacetylperoxid: 3.68 g (30.9 mMol) *Diacetylperoxid* ($1.00 \pm 0.05\%$ ^{18}O) in 50 ccm Benzol werden innerhalb 100 Min. zu 19.8 g (68.0 mMol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ in 30 ccm Benzol, magnet. gerührt und geheizt auf 65° , getropft (Normag-Dosiertrichter). Dann hält man noch 50 Min. bei 80° . Es entstehen 1100 Nml (49.1 mMol) Gas, enthaltend 22.6 mMol CO_2 . Das Benzol wird bei 11 Torr entfernt, das Produkt aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 13.25 g (38.0 mMol). Die Mutterlauge enthält geringe weitere Mengen.

^{18}O Acetylchlorid aus [Carbonyl- ^{18}O]-Essigsäure-tributylstannylester: 13.25 g (38.0 mMol) des *Esters* werden portionsweise unter Rühren und Kühlen (Eis/Kochsalz) zu 7.90 g (38.0 mMol) PCl_5 in einer kleinen Claisen-Apparatur gegeben. Die Mischung reagiert exotherm und wird flüssig. Man destilliert erst das Produkt zusammen mit POCl_3 über, danach $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$. Sdp.₁₁ $151-152^\circ$, n_D^{20} 1.4927. Dann fraktioniert man das *Acetylchlorid* sorgfältig (10-cm-Füllkörper-Kolonne), Sdp. $50-52^\circ$ (POCl_3 , Sdp. $104-105^\circ$). Ausb. 2.85 g (96%).

Curtius-Abbau von ^{18}O Acetylchlorid: 0.785 g (10.0 mMol) werden in 5.0 ccm Benzol mit 1.0 g frisch aktiviertem NaN_3^{14} gerührt. Die schon bei 20° einsetzende Gasentwicklung wird innerhalb 4 Stdn., zuletzt bei 70° , beendet. 234 Nml = 10.4 mMol (fast reiner Stickstoff). Die nach Absitzen klare Lösung wird vorsichtig abpipettiert und mit 20 ccm Benzol, bei 5° mit *Chlorwasserstoff* gesättigt, sowie 0.2 ccm wäßriger konz. *Salzsäure* versetzt. Bei 45° entweichen 65 Nml (2.9 mMol) CO_2 , enthaltend $0.80 \pm 0.05\%$ CO^{18}O . — Es kam hier gemäß der Problemstellung nicht auf quantitative Umsetzung an, sondern auf weitestgehende Beschränkung der H_2O -Menge wegen des möglichen Austauschs von ^{18}O gegen ^{16}O . Mit mehr konz. *Salzsäure* entsteht aus dem gleichen Ansatz die erwartete Menge CO_2 .

Versuch der Umsetzung von Propionsäure-triäthylstannylester mit Essigsäure-tributylstannylester¹⁰: 2.02 g bzw. 2.53 g (je 7.24 mMol) der beiden Ester werden gemeinsam 2 Stdn. in 20 ccm Benzol gekocht und dann nach Abziehen des Lösungsmittels (12 Torr) fraktioniert. Bei $75^\circ/0.2$ Torr beginnt Sublimation. Schmp. der ersten 0.3 g = 112° , hierdurch und durch Mischprobe als unveränderter *Propionsäure-triäthylstannylester* ausgewiesen. Es hat also keine Umsetzung analog zu Gleichung (4) stattgefunden.

[495/66]