

Christoph Rüchardt und Gerhard Hamprecht

Organische Peroxide, VII¹⁾

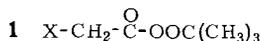
α -Acylamino-percarbonsäure-tert.-butylester²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

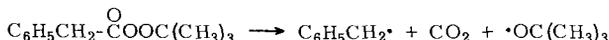
(Eingegangen am 2. April 1968)

N -Phthaloyl- und N -Succinyl- α -amino-percarbonsäure-tert.-butylester wurden dargestellt. Ihre Thermolyse erfolgt durch homolytische Fragmentierung. Der Einfluß der Phthalimido- bzw. Succinimidogruppe auf die Zerfallsgeschwindigkeit wird diskutiert.

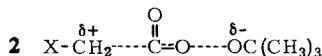
Zerfallsmechanismus und Zerfallsgeschwindigkeit substit. Peressigsäure-tert.-butylester (**1**) hängen stark vom Substituenten X ab³⁾. Peressigsäure-tert.-butylester (**1**, X = H) thermolysiert unter homolytischer Spaltung der Peroxidbindung in zwei



Sauerstoffradikale^{3,4)}; Phenylperessigsäure-tert.-butylester (**1**, X = C₆H₅) fragmentiert dagegen in Benzylradikal, CO₂ und tert.-Butyloxyradikal:



Es ist nicht eindeutig entschieden, inwieweit die Stabilität des entstehenden Benzylradikals oder die Delokalisierung einer positiven Partialladung im Übergangszustand der Fragmentierung **2** durch einen *polaren Effekt* die Triebkraft dieser Reaktion beeinflussen^{1,3)}.



Alkoxy- und Aryloxy-Substituenten X erhöhen die Geschwindigkeit der Fragmentierung z. B. stärker als die entsprechenden Schwefelfunktionen^{1,3,5)}. Die Reaktivität einer Methylgruppe beim Angriff des Phenylradikals wird aber von den gleichen Substituenten in umgekehrter Reihenfolge gefördert⁶⁾. Polare Effekte spielen beim Peresterzerfall daher sicher eine starke, wenn nicht sogar die ausschlaggebende Rolle.

¹⁾ VI. Mitteil.: C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. 100, 654 (1967); dazu eine Berichtigung in dieser Arbeit unter Fußnote ¹⁹⁾, S. 3962.

²⁾ Teil der Dissertat. G. Hamprecht, Univ. München 1968.

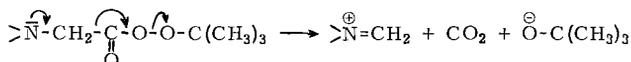
³⁾ C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. 6, 251 (1966).

⁴⁾ J. W. Taylor und J. C. Martin, J. Amer. chem. Soc. 89, 6904 (1967).

⁵⁾ C. Rüchardt, H. Böck und I. Ruthardt, Angew. chem. 78, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966); D. R. Dixon und A. Pajaczkowski, Chem. Commun. 1966, 337.

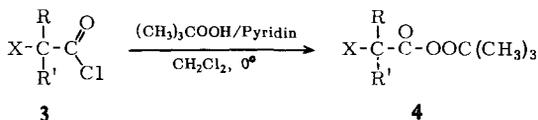
⁶⁾ R. F. Bridger und G. A. Russel, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963).

Peressigsäureester (1) mit Aminogruppen X in α -Stellung wurden bisher nicht beschrieben. Aminogruppen sollten nicht nur aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ladungsdelokalisierung im Übergangszustand 2 zerfallsfördernd wirken, sondern auch als radikalstabilisierende Substituenten⁶⁾. Der leichte Angriff der Autoxydation in α -Stellung zu Aminofunktionen⁷⁾ läßt parallel eine hohe homolytische Zerfallsfreudigkeit von α -Amino-persäureestern erwarten. Andererseits ist es möglich, daß Amino-persäureester nach dem Schema von Rüchardt und Schwarzer⁸⁾ heterolytisch fragmentieren:



Selbst beim Hydroperoxidzerfall lösen γ -ständige Stickstoffatome leicht verwandte Fragmentierungen aus⁹⁾.

Zur Klärung der aufgeworfenen Fragen stellten wir *N*-Succinyl- und *N*-Phthaloyl- α -amino-percarbonsäure-tert.-butylester 4 aus den Säurechloriden 3 mit tert.-Butylhydroperoxid und Pyridin in Methylenchlorid bei 0° her und untersuchten ihren Zerfall.



Tab. 1. Halbwertszeiten der Thermolyse aminosubstituierter Persäureester 4 in Toluol bei 58.2°

4, X = 			
R	R'		$t_{1/2}$ (Stdn.)
a	H	H	100
b	H	CH ₃	18.7
c	H	C ₆ H ₅ CH ₂	11.7
d	CH ₃	CH ₃	5.2
4, X = 			
e	H	H	394

In Tab. 1 finden sich die Halbwertszeiten der Thermolyse in Toluol bei 58.2°, als Vergleichswerte seien die Thermolysehalbwertszeiten von tert.-Butylperacetat ($t_{1/2}$ = 8340 Stdn./60°)¹⁰⁾, tert.-Butylperisobutyrat ($t_{1/2}$ = 166.6 Stdn./60°)³⁾ und tert.-Butylperpivalat ($t_{1/2}$ = 5.0 Stdn./60°)¹⁰⁾ angeführt. Der Vergleich der Zerfallsge-

7) A. Rieche und W. Schön, Chem. Ber. **99**, 3238 (1966); M. V. Lock und B. F. Sager, J. chem. Soc. [London] **B** **1966**, 690; B. F. Sager, J. chem. Soc. [London] **B** **1967**, 428; E. Höft und H. Schultze, Z. Chem. **7**, 137 (1967), und zit. Lit.

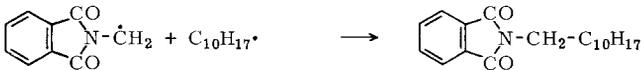
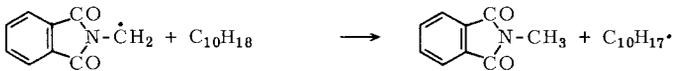
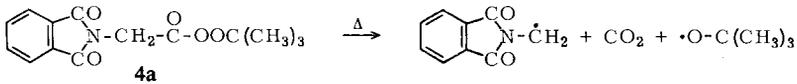
8) C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1878 (1966).

9) E. Schmitz, A. Rieche und A. Stark, Chem. Ber. **101**, 1035 (1968).

10) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958); P. D. Bartlett und D. M. Simons, ebenda **82**, 1753 (1960).

schwindigkeiten zeigt, daß der *RG*-beschleunigende Einfluß der Phthalimidogruppe fast doppelt so groß ist wie der von zwei Methylgruppen. Demnach dürften die α -Phthalimido-persäureester homolytisch fragmentieren.

Hierfür sprechen auch die Thermolyseprodukte des *N*-Phthaloyl- α -amino-peressigsäure-*tert.*-butylesters (**4a**) in Decalin. Bei 145° entstehen 79% CO₂ und 60% *N*-Methylphthalimid. Als Rückstand isolierte man ein aus mindestens zwei Komponenten bestehendes Gemisch (Dünnschichtchromatographie), das lt. NMR-Spektrum durch Kombination von Phthalimidomethyl- und Decalyl-Radikalen entstanden sein dürfte. 68% *tert.*-Butylalkohol und 6% Aceton wurden nach Thermolyse bei 155° in Äthylbenzol isoliert.



Die fast viermal größere Stabilität des *N*-Succinyl- α -amino-peressigsäureesters im Vergleich zur Phthaloylverbindung läßt sich dadurch deuten, daß die Amidmesomerie im Derivat der Bernsteinsäure das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stärker beansprucht, da die Carbonylgruppe nicht zusätzlich mit dem aromatischen Ring in Konjugation steht. Es ist jedoch nicht entschieden, ob der Stickstoff durch einen polaren Effekt³⁾ oder als radikalstabilisierende Nachbargruppe zerfallsfördernd wirkt.

Interessant ist der geringe Einfluß α -ständiger Methylgruppen auf die Stabilität, im Vergleich zur starken Beschleunigung bei den einfachen aliphatischen Perestern. Dies ist nicht allein durch die geringere Stabilität der Phthalimidoperester bedingt. Die Zerfallsgeschwindigkeit des α -Methoxy- und des α -Acetoxy-peressigsäure-*tert.*-butylesters wird durch eine bzw. zwei α -Methylgruppen stärker erhöht¹¹⁾ als die des *N*-Phthaloyl- α -amino-peressigsäure-*tert.*-butylesters. α -Methoxy-percarbonsäureester zerfallen aber rascher⁵⁾, α -Acetoxy-percarbonsäureester langsamer¹¹⁾ als die *N*-Phthaloyl- α -amino-percarbonsäureester. Es ist daher wahrscheinlich, daß mit steigendem elektronenanziehendem induktivem Effekt des Substituenten X in **1** die Größe der Partialladungen im Übergangszustand **2** der homolytischen Fragmentierung ab-

¹¹⁾ Dissertat. I. Mayer-Ruthardt, Univ. München 1968.

nimmt. In gleicher Richtung sinkt die *RG*-beschleunigende Wirkung durch α -Alkylierung. Dieser Interpretation liegt die Annahme zugrunde, daß α -Alkylgruppen hauptsächlich durch ihren polaren Effekt zerfallsfördernd wirken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Persäureester

N-Phthaloyl- α -amino-peressigsäure-*tert.*-butylester (**4a**): 5.58 g (25 mMol) Phthaloyl-glycylchlorid¹²⁾ (99% Cl⁻) in 15 ccm Methylenchlorid wurden in 40 Min. bei -10° zur Lösung von 3.60 g (40.0 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxid und 3.22 g (30 mMol) 2,6-Lutidin in 40 ccm Methylenchlorid unter Rühren eingetropfelt. Nach 2stdg. Rühren bei 0° wurde mit 0.1 *n* H₂SO₄, 0.1 *n* NaHCO₃ und Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Restliches Hydroperoxid entfernte man durch rasche Chromatographie in einer vorgekühlten kurzen Aluminiumoxid-Säule (\varnothing 1.0 cm). Beim Einengen hinterblieben 5.95 g (86%) farbl. Kristalle mit Schmp. $95-97^\circ$ (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 1775, 1725/cm.

C₁₄H₁₅NO₅ (277.3) Ber. C 60.64 H 5.45 Gef. C 60.21 H 5.33

N-Phthaloyl- α -amino-perpropionsäure-*tert.*-butylester (**4b**): Aus 3.56 g (15.0 mMol) Phthaloyl-alanylchlorid¹³⁾ (101% Cl⁻), 1.53 g (17.0 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxid und 1.35 g (17.0 mMol) Pyridin erhielt man in gleicher Weise 2.85 g (65%) farbl. Kristalle mit Schmp. $110-112^\circ$ (Zers.).

IR (KBr): 1762, 1708/cm.

C₁₅H₁₇NO₅ (291.3) Ber. C 61.85 H 5.88 Gef. C 61.62 H 5.91

N-Phthaloyl- α -amino- β -phenyl-perpropionsäure-*tert.*-butylester (**4c**): 3.00 g (9.57 mMol) Phthaloyl- β -phenyl-alanylchlorid¹⁴⁾ (102% Cl⁻) lieferten in der geschilderten Weise mit 0.79 g (10.0 mMol) Pyridin und 0.99 g (11.0 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxid in Methylenchlorid 2.30 g (66%) farbl. Kristalle mit Schmp. $112-114^\circ$ (heftige Zers.).

IR (KBr): 1780, 1709/cm.

C₂₁H₂₁NO₅ (367.4) Ber. C 68.65 H 5.76 Gef. C 68.77 H 5.72

N-Phthaloyl- α -amino-perisobuttersäure-*tert.*-butylester (**4d**): 5.00 g (19.9 mMol) α -Phthalimido-isobuttersäurechlorid¹⁵⁾ (99% Cl⁻), 2.30 g (25.5 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxid und 2.10 g (26.6 mMol) Pyridin wurden wie beschrieben in 35 ccm Methylenchlorid umgesetzt. Beim Zufügen von Petroläther (40°) fielen 0.25 g (6%) farblose Nadeln mit Schmp. $167-168^\circ$ aus, die durch das NMR-Spektrum (τ 2.28 (4); 8.17 (6)) als *N*-Phthaloyl- α -amino-isobuttersäureanhydrid (Lit.¹⁶⁾: Schmp. 167°) erkannt wurden. Bei weiterem Verdünnen mit Petroläther kristallisierten 1.51 g (25%) farbl. Nadeln mit Schmp. $40-50^\circ$ (Zers.).

IR (CCl₄): 1810, 1775, 1720/cm; NMR: τ 2.13, 8.07, 8.61.

C₁₆H₁₉NO₅ (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 Gef. C 63.55 H 6.57

¹²⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2647 (1907).

¹³⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 242 (1908).

¹⁴⁾ J. C. Sheehan und V. S. Frank, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1856 (1949).

¹⁵⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 57 (1911).

¹⁶⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 70 (1911).

N-Succinyl- α -amino-peressigsäure-*tert.*-butylester (**4e**): Aus 4.00 g (22.8 mMol) Succinylglycylchlorid¹⁷⁾ (94% Cl⁻) entstanden mit 2.43 g (27.0 mMol) *tert.*-Butylhydroperoxid und 2.14 g (27.0 mMol) Pyridin in 35 ccm Methylenchlorid bei üblicher Aufarbeitung 2.75 g (53%) farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Methylenchlorid/Petroläther bei 92–93° (Zers.) schmelzen.

IR (KBr): 1772, 1700/cm.

C₁₀H₁₅NO₅ (229.2) Ber. C 52.39 H 6.60 Gef. C 52.94 H 6.78

Thermolyseprodukte des *N*-Phthaloyl- α -amino-peressigsäure-*tert.*-butylesters (**4a**)

a) 997 mg (3.60 mMol) *Perester 4a* wurden in 23 ccm stickstoffgesättigtem Decalin 20 Min. auf 150° erhitzt, wobei sich in einer Gasbürette 63.5 ccm (2.83 mMol, 79%) CO₂ ansammelten, identifiziert durch das IR-Spektrum.

b) 3.90 g (14.1 mMol) *Perester 4a* wurden 1.5 Stdn. bei 145° in 38 ccm Decalin unter Stickstoff thermolysiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 110°/11 Torr hinterblieben 3.55 g klebriges Produkt, aus dem bei 150–160°/11 Torr 1.50 g farblose Nadeln sublimierten, die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Petroläther bei 128–131° schmolzen und beim Mischschmp. mit *N*-Methyl-phthalimid keine Depression zeigten. Als Rückstand verblieben 1.62 g nicht kristalline Substanz, deren NMR-Spektrum Signale bei τ 2.00–2.24 (Aryl), 4.50 und 4.85 (CH₂) und 8.00–9.50 (Decalyl) zeigte. Das IR-Spektrum enthielt starke Carbonylbanden bei 1750 und 1708/cm. Im Dünnschichtchromatogramm war die Lauffläche stark ausgezogen, bei UV-Bestrahlung ließen sich mindestens zwei Komponenten erkennen.

c) 52.2 mg *Perester 4a* wurden 2.5 Stdn. in 10 ccm stickstoffgesättigtem Äthylbenzol in der Ampulle bei 155° thermolysiert. Durch gaschromatographische Analyse auf einer mit 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur gepackten Säule bei 87° bestimmte man 6% Aceton und 68% *tert.*-Butylalkohol.

d) 1.20 mg (4.12 · 10⁻⁴ Mol/l) *Perester 4b* wurden mit 2.84 mg (11.19 · 10⁻⁴ Mol/l) *Jod* 20 Min. bei 130° in 10 ccm stickstoffgesättigtem Toluol thermolysiert, wobei die Extinktion bei 498 m μ ($\epsilon^{25^\circ} = 1052$) von 1.27 auf 1.00 abnahm. Demnach wurden 41% der theoretisch erwarteten Radikale durch Jod abgefangen.

Kinetik der Thermolyse der *N*-Phthaloyl- und *N*-Succinyl- α -amino-percarbonsäure-*tert.*-butylester

Zur Bestimmung der Thermolysegeschwindigkeit wurde die Geschwindigkeit des Jodverbrauchs in zerfallenden *Perester*lösungen spektroskopisch bei 498 m μ ($\epsilon^{58.2^\circ} = 941$) verfolgt¹⁾. *Perester*- und *Jod*-Lösung wurden in die beiden Schenkel eines stickstoffgespülten Schlenk-Rohres mit angesetzter UV-Küvette ($d = 0.80$ cm) eingeführt und thermostatisiert. Nach Mischen der beiden Lösungen verfolgte man den Jodverbrauch im thermostatisierbaren Küvettenhalter¹⁸⁾ des Zeiss Spektralphotometers PMQ II. Sämtliche Messungen wurden dupliziert, die Abweichungen betragen maximal 1.0–1.6%.

Tab. 2. Thermolysegeschwindigkeit der *Perester 4a–e* in Toluol bei 58.2°

<i>Perester</i>	10 ² Mol/l	10 ³ Mol/l <i>Jod</i>	10 ⁵ k_1 (sec ⁻¹)
4a	1.67	1.215	0.192
4b	2.01	1.06	1.01
4c	2.00	0.963	1.65
4d	2.37	1.15	3.94
4e	10.8	1.17	0.049

¹⁷⁾ J. Schreiber und H. Reckleben, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2412 (1913).

¹⁸⁾ Dissertat. H. J. Quadbeck-Seeger, Univ. München 1967.

Die RG -Konstanten errechnen sich aus der Steigung λ der Geraden, die man erhält, wenn die Extinktion E gegen die Zeit aufgetragen wird, entsprechend der Gleichung

$$k_1 = -\lambda/\varepsilon \cdot P_0 d^{1,19)}.$$

¹⁹⁾ In l. c. ¹⁾ wurden in der Abbild. auf S. 655 die beiden Ordinatenkalen vertauscht. Bei der Berechnung der RG -Konstanten der Radikalabfangversuche in der Tab. 2 unterlief ein konstanter arithmetischer Fehler. Es ergeben sich folgende neue Werte:

Perester	mMol/l	J_2 (mMol/l)	$10^5 k_1$ (sec ⁻¹)
1a	90.1	0.957	3.12
1a	89.6	0.957	3.32
1c	76.1	0.746	1.94
1c	76.1	0.746	1.70

Die in der Abbild. auf S. 655 von der *Hammett*-Beziehung abweichenden vollen Punkte fallen nun auf die Gerade.

[145/68]