

Christoph Rüchardt und Inge Mayer-Ruthardt

Organische Peroxide, X¹⁾

Darstellung und Thermolyse von α -Alkoxy- und α -Acetoxy-percarbonsäure-tert.-butylestern²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 2. Oktober 1970)

α -Alkoxy- und α -Acetoxy-percarbonsäure-tert.-butylester wurden dargestellt und durch Spektren oder Elementaranalyse charakterisiert. Ihr thermischer Radikalzerfall wurde präparativ und kinetisch untersucht. α -Alkoxy-percarbonsäureester sind eine Klasse neuer Tieftemperatur-Initiatoren, deren hohe Zerfallsfreudigkeit durch einen polaren Substituenteneffekt gedeutet wird. Der Einfluß der α -Acetoxygruppe auf die Thermolysegeschwindigkeit von Perestern ist geringer.

Der unterschiedliche Einfluß von Methylgruppen in α -substituierten Percarbonsäureestern auf die Zerfallsgeschwindigkeit wird diskutiert.

Organic Peroxides, X¹⁾

Preparation and Thermolysis of *tert*-Butyl α -Alkoxy- and α -Acetoxypercarboxylates²⁾

Several *tert*-butyl α -alkoxy- and α -acetoxypercarboxylates were prepared and characterized by spectra or analyses. The kinetics and the products of their thermolysis reactions were investigated and are interpreted by a polar effect on the homolytic perester fragmentation. Because of the greater rate enhancing effect of the alkoxy substituents as compared to the acetoxy group, α -alkoxypercarboxylates are interesting low temperature initiators. -- The differing influence of α -methyl substituents in several classes of substituted *tert*-butylpercarboxylates on their rate of decomposition is noted and discussed.

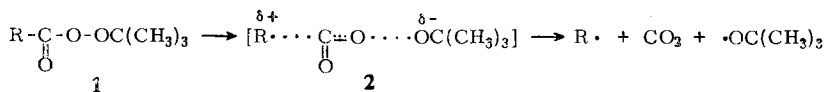
In der vorstehenden Mitteilung wurde gezeigt¹⁾, daß α -Aryloxygruppen die homolytische Fragmentierung organischer Percarbonsäureester **1** beschleunigen. Ein polarer Substituenteneffekt^{3,4)} wurde hierfür verantwortlich gemacht. Die Fragmentierung von **1** erfolgt dann besonders rasch, wenn in ihrem Übergangszustand **2** die positive Partialladung gut delokalisiert ist. Substituenten in der α -Aryloxygruppe beeinflussen die Zerfallskonstanten entsprechend einer *Hammett*-Beziehung mit $\rho = -1.1$ (70°, Äthylbenzol).

¹⁾ IX. Mittel.: C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **104**, 577 (1971), vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertation I. Mayer-Ruthardt, Univ. München 1968; teilweise vorveröffentlicht: C. Rüchardt, H. Böck und I. Mayer-Ruthardt, Angew. Chem. **78**, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 253 (1966).

³⁾ a) W. A. Pryor, Free Radicals, S. 157, McGraw Hill Book Co., New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sidney 1966; ^{3b)} R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms, S. 220, W. A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam 1965.

⁴⁾ C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 251 (1966).



Da Alkoxygruppen stärker elektronenliefernd wirken als Aryloxygruppen⁵⁾, war zu erwarten, daß α -Alkoxy-percarbonsäureester bereits bei besonders niedriger Temperatur fragmentieren und daher als Tieftemperatur-Initiatoren Bedeutung gewinnen können. Andererseits durfte man wegen der elektronenanziehenden Wirkung von Acylgruppen aufgrund des polaren Effektes mit einer höheren thermischen Stabilität von α -Alkoxy-percarbonsäure-tert.-butylestern rechnen.

α -Alkoxy-percarbonsäure-tert.-butylester

Die Persäureester wurden aus Säurechloriden, tert.-Butylhydroperoxid und Pyridin in Methylenchlorid dargestellt⁶⁾. Sämtliche Operationen wurden bei 0° durchgeführt, da andernfalls Zersetzung erfolgte. Diese verlief besonders heftig, wenn sich Proben der öligen Perester ohne Solvens auf Raumtemperatur erwärmten, wofür entweder induzierter Kettenzerfall^{4,7)} oder der exotherme Charakter der Zersetzung verantwortlich ist. Man lagert diese Peroxide daher am besten in Lösung bei tiefer Temperatur. Aus dem gleichen Grund gelang die Charakterisierung durch Elementaranalysen nicht; sie erfolgte durch die IR- und NMR-Spektren.

Methoxy-, Äthoxy- und Isopropoxy-peressigsäure-tert.-butylester wurden in Äthylbenzol bei 40° in evakuierten Ampullen thermolysiert. Die Zerfallsprodukte trennte man in einer Vakuumapparatur in gasförmige und verdampfbare flüssige Bestandteile sowie einen hochsiedenden Rückstand. Die Identifizierung der Gase erfolgte IR- und massenspektroskopisch, ihre quantitative Bestimmung manometrisch bzw. für CO₂ durch Adsorption an Natronasbest. Der flüssige Anteil wurde präparativ gaschromatographisch isoliert und durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben analysiert. Die quantitativen Analysen erfolgten gaschromatographisch. Die

Tabelle I. Produktanalysen der Thermolyse von Alkoxy-peressigsäure-tert.-butylestern RO-CH₂-C(=O)-OC(CH₃)₃ in Äthylbenzol bei 40°; Ausbeuten in Mol/Mol Perester^{a)}

Produkt	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅	R = i-C ₃ H ₇
CH ₄	0.05	0.03	0.06
ROCH ₃	0.04	0.05	0.07
CO ₂	0.78	0.82	0.78
HCO ₂ R	0.00	0.05	0.02
CH ₃ COCH ₃	0.04	0.04	0.02
(CH ₃) ₃ COH	0.54	0.51	0.41
ROCH ₂ CH ₂ OR	0.03	0.07	0.00
ROCH ₂ -OC(CH ₃) ₃	0.48 ^{b)}	0.38 ^{b)}	0.26 ^{b)}
2.3-Diphenyl-butan ^{c)}	0.12	0.11	0.13

^{a)} Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

^{b)} Mindestwerte; s. Text.

^{c)} 1:1-Gemisch von Meso- und DL-Form⁸⁾.

⁵⁾ Siehe z. B. O. Exner und J. Lakomy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **35**, 1371 (1970).

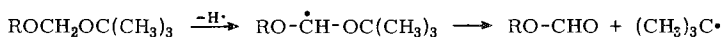
⁶⁾ P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

⁷⁾ P. D. Bartlett und L. B. Gortler, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1864 (1963).

⁸⁾ W. G. Brown und D. E. McClure, J. org. Chemistry **35**, 2036 (1970).

Ergebnisse der Produktanalysen in Tab. 1 sind mit dem homolytischen Fragmentierungsmechanismus von **1** ($R = \text{Alkyl}-\text{OCH}_2-$) vereinbar.

Die tert.-Butyloxyradikale führen zu tert.-Butylalkohol bzw. Aceton und Methan⁹⁾, die Alkoxyethylradikale dimerisieren zu Glykoldialkyläthern oder übernehmen Wasserstoff aus dem Solvens. Wesentlich höher ist der Anteil des unsymmetrischen Dimeren, Formaldehyd-alkyl-tert.-butyl-acetal. Dies ist nur durch Primärrekombination im Solvenskäfig zu deuten. Der ungewöhnlich hohe Anteil der Käfigrekombination für eine Peresterthermolyse ist sicher teils durch die niedrige Reaktionstemperatur und daher hohe Solvensviskosität verursacht. Vermutlich fördert aber auch der elektronenliefernde mesomere Effekt der α -Alkoxygruppe die Rekombination mit den tert.-Butyloxyradikalen. Die Ausbeute an substit. tert.-Butyl-benzyläther steigt nämlich auch bei der Thermolyse substit. Perphenylessigsäure-tert.-butylester, wenn der Phenylrest elektronenliefernde Substituenten trägt¹⁰⁾. Die Ausbeuten an Formaldehydacetalen in Tab. 1 sind sogar Mindestausbeuten, da diese Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Vermutlich entstehen auch die Ameisensäure-alkylester der Tab. durch ihre peroxidinduzierte Zersetzung¹¹⁾.



Die nur etwa 80proz. CO_2 -Ausbeuten weisen auf 20% Nebenreaktionen hin. Hierbei handelt es sich vermutlich um den über α -Lactone verlaufenden induzierten Kettenzerfall^{4,7)}, der tert.-Butylalkohol und polymeren Ester liefert. Der tert.-Butyloxyrest des Methoxy-peressigsäureesters wird quantitativ in den Produkten nachgewiesen, nicht aber der Methoxy-methylrest. Wegen der reaktiven CH_2 -Gruppe dieser Perester ist es verständlich, daß diese Störreaktion hier besonders stark bemerkbar ist.

Die Kinetik der Thermolyse dieser Perester wurde einerseits anhand der Intensitätsabnahme der Carbonylstreckschwingung IR-spektroskopisch⁶⁾, andererseits durch Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl¹²⁾ gemessen (Tab. 2). Der Zerfall des besonders labilen α -Methoxy-perisobuttersäure-tert.-butylesters wurde volumetrisch durch die CO_2 -Bildung verfolgt.

Der geringe Einfluß der Perester-Konzentration und zugesetzten Styrols als Inhibitor auf die IR-spektroskopischen Messungen zeigt, daß der induzierte Zerfall^{4,7)} nicht überhand nimmt. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peressigsäure-tert.-butylesters wird nach Tab. 2 durch α -Alkoxygruppen mehr als 10^6 mal beschleunigt. Dieser enorme kinetische Effekt übertrifft, wie erwartet, die durch α -Aryloxygruppen ausgelöste Zerfallsbeschleunigung¹⁾ und entspricht fast der destabilisierenden Wirkung der drei α -Phenylgruppen im Triphenyl-peressigsäure-tert.-butylester¹³⁾. Die Aktivierungsdaten weisen nach der Beziehung von *Bartlett* und *Hiatt*^{6,14)} darauf hin, daß im Aktivierungsprozeß zwei Bindungen in ihrer Rotation eingeschränkt werden;

⁹⁾ C. Walling, *Free Radicals in Solution*, S. 470, 1. Aufl., John Wiley, New York 1957.

¹⁰⁾ M. Grundmeier, Diplomarbeit Univ. Münster 1970.

¹¹⁾ E. S. Huyser und D. T. Wang, *J. org. Chemistry* **29**, 2720 (1964).

¹²⁾ P. D. Bartlett und C. Rüchardt, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1753 (1960); C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, *Chem. Ber.* **102**, 3525 (1969).

¹³⁾ J. P. Lorand und P. D. Bartlett, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3294 (1966).

¹⁴⁾ P. D. Bartlett, *Experientia [Basel] Suppl.* **VII**, 275 (1957).

die dem Triphenylperessigsäureester fast entsprechende Zerfallsfreudigkeit wird daher zu einem guten Teil durch die günstigere Aktivierungsentropie der Thermolyse des α -Methoxy-peressigsäureesters verursacht.

Tabelle 2. Kinetik der Thermolyse der Perester $\mathbf{1}$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ in Äthylbenzol

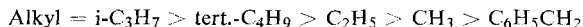
R	$10^4 k_{1R}$ [sec ⁻¹]; 40°	$k_{rel.}$	ΔH^\ddagger kcal/Mol ^{a)}	ΔS^\ddagger Clausius ^{b)}	$10^5 k_G$ [sec ⁻¹]; 26,8°	$k_G/k_{1R}^{c)}$ 26,8°
CH ₃ ^{c)}	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	36,9	17,2	—	—
CH ₃ OCH ₂ —	2,03	1,0	24,8	3,8	1,33	0,37
C ₂ H ₅ OCH ₂ —	2,89	1,4	24,5	3,2	2,15	0,42
(CH ₃) ₂ CHOCH ₂ —	4,28	2,1	23,6	1,4	3,44	0,34
(CH ₃) ₃ COCH ₂ —	2,92	1,4	—	—	2,79	—
C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ —	1,34	0,66	24,3	2,7	1,15	0,46
C ₆ H ₅ CH ₂ SCH ₂ —	0,26	0,13	25,8	5,0	0,22	0,56
CH ₃ OCH(CH ₃)—	43,0	21	—	—	—	—
CH ₃ OC(CH ₃) ₂ —	301 ^{c)}	150	20,8	2,7	—	—

a) Mittlerer Fehler $\pm 0,4$ kcal/Mol.

b) Mittlerer Fehler ± 1 Clausius.

c) Extrapolierte Werte.

Innerhalb der Reihe der α -Alkoxy-peressigsäureester $\mathbf{1}$ (R = Alkyl-OCH₂-) sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit mit folgender Alkylvariation,



die mit Ausnahme der tert.-Butylgruppe einer Reihe abnehmenden elektronenliefernden induktiven Effektes entspricht¹⁵⁾. Der unerwartete Befund, daß der zerfallsfördernde Einfluß der tert.-Butylgruppe zwischen dem der Isopropyl- und Äthylgruppe liegt, ist kein Widerspruch zur induktiven Gruppenwirkung, da die gleiche Reihenfolge auch bei Solvolysereaktionen *p*-substit. Benzylchloride bekannt ist¹⁶⁾. Sicher ist die besonders große Zerfallsbereitschaft von $\mathbf{1}$ (R = *i*-C₃H₇OCH₂) nicht auf einen durch die Isopropyläthergruppe verursachten besonders hohen Anteil an induziertem Kettenzerfall zurückzuführen; sie dürfte dann bei den kinetischen Messungen durch Radikalabfang mit Galvinoxyl (s. Tab. 2) wegen dessen Inhibitorwirkung nicht ebenfalls zu bemerken sein.

Die Werte der mit Galvinoxyl meßbaren Radikalbildungsgeschwindigkeiten k_G sind für alle α -Alkoxyperester nur etwa 40% der Peresterzerfallsgeschwindigkeit k_{1R} (s. Tab. 2, letzte Spalte). Diese Diskrepanz kann durch induzierten Zerfall der Perester und durch Primärrekombination eines Teils der Radikale im Solvenskäfig verursacht sein. Die Produktanalysen (s. o.) weisen darauf hin, daß 15–20% induzierter Zerfall und 40–50% Käfigrekombination eintreten, was gut mit der kinetischen Analyse übereinstimmt. Die nur etwa 40proz. Ausbeute an freien, zum Kettenstart geeigneten Radikalen schränkt die Bedeutung, den diese leicht zugänglichen Peroxide als Tieftemperatur-Initiatoren gewinnen können, nicht wesentlich ein.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der α -Alkoxy-percarbonsäureester steigert sich durch zusätzliche Methylgruppen in α -Stellung noch stark (s. Tab. 2). So zerfällt α -Methoxyperisobuttersäure-tert.-butylester bei 40° mit weniger als 1 Sek. Halbwertszeit.

¹⁵⁾ E. S. Gould, Mechanism and Structure S. 220, 1. Aufl., H. Holt, New York 1959.

¹⁶⁾ G. Baddeley, N. H. P. Smith und M. A. Vickars, J. chem. Soc. [London] 1956, 2455.

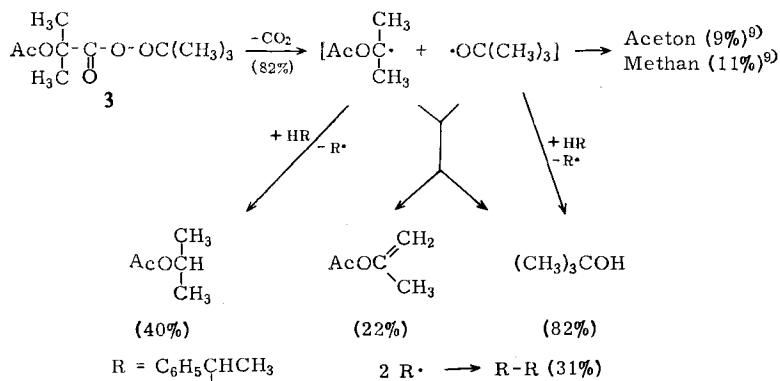
Die hohe Zerfallsneigung ist durch einen polaren Substituenteneffekt auf die Ladungsverteilung im Übergangszustand **2** der Thermolyse zu deuten^{1,3,4}), was durch die fünfmal größere Halbwertszeit der Thermolyse des α -Benzylmercapto-, verglichen mit α -Benzyloxy-peressigsäure-tert.-butylester, gestützt wird (s. Tab. 2)¹⁷).

α -Acetoxy-percarbonsäure-tert.-butylester

α -Acetoxy-peressigsäure-, -perpropionsäure- und -perisobuttersäure-tert.-butylester erhielt man wie üblich⁶) aus dem Säurechlorid und tert.-Butylhydroperoxid. Als zugesetzte Base ist dabei Pyridin zu bevorzugen, da andernfalls die thermisch äußerst stabilen 2-tert.-Butylperoxy-1.3-dioxolan-one-(4)¹⁸) entstehen können. Besonders ohne Basenzusatz nach *Milas*^{18a}) gewinnt die Cyclisierung unter Nachbargruppenbeteiligung die Oberhand¹⁹).

Wie erwartet waren die α -Acetoxy-percarbonsäureester wesentlich stabiler als die α -Alkoxyderivate, so daß neben ihrer spektroskopischen auch die elementaranalytische Charakterisierung gelang.

Die Thermolyse des α -Acetoxy-perisobuttersäureesters **3** lieferte die typischen Produkte des Radikalzerfalls:



Die nicht quantitative CO_2 -Bildung weist wieder auf 18% induzierten Zerfall. Bei Zusatz von *m*-Dinitrobenzol als Radikalabfänger änderte sich die CO_2 -Ausbeute ebensowenig wie die des Essigsäure-isopropenylesters. Letzterer ist daher wahrscheinlich das Produkt der Disproportionierung im primären Solvenskäfig, denn Essigsäure-isopropylester entstand nach Dinitrobenzol-Zusatz nicht mehr. Anstelle dessen entstanden 47% Aceton und etwa 25% Essigsäure. Wir vermuten, daß diese Produkte durch Oxydation der Acetoxy-isopropylradikale entstehen²⁰):

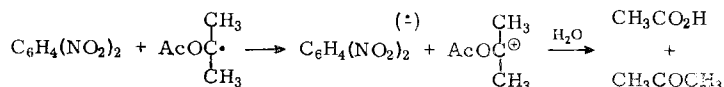
¹⁷) Siehe i. c. ¹) für eine ausführliche Diskussion hierzu.

¹⁸) C. Rüdhardt und G. Hamprecht, *Angew. Chem.* **79**, 939 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 949 (1967).

^{18a}) N. A. Milas, D. G. Orphanos und R. J. Klein, *J. org. Chemistry* **29**, 3099 (1964).

¹⁹) G. Hamprecht, Dissertation Univ. München 1968; H. Brinkmann, Diplomarbeit Univ. Münster 1969.

²⁰) W. H. Starnes, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1807 (1968).



Dinitrobenzol eignet sich sicher nicht entsprechend zur Elektronenübertragung auf die tert.-Butyloxyradikale. Daher bleibt vermutlich der von tert.-Butyloxyradikalen getragene induzierte Kettenzerfall^{4,7)} unbeeinflusst, was sich in der durch Dinitrobenzol unverändert zu niedrigen CO₂-Ausbeute zeigt. Die Ausbeute an 2,3-Diphenylbutan ist bei der Thermolyse dieses Peresters etwa um 20% höher als beim Methoxyperessigsäureester-Zerfall (s. o.), im Einklang mit der hier höheren Ausbeute an freien Radikalen (s. u.).

α -Acetoxy-peressigsäure-tert.-butylester thermolysiert nur 6,7mal rascher als der Peressigsäure-tert.-butylester, vermutlich unter einfacher Spaltung der Peroxidbindung im Primärschritt der Reaktion⁴⁾. Der beschleunigende Einfluß der α -Acetoxygruppe auf die Peresterthermolyse ist also wesentlich kleiner als von α -Alkoxy- oder α -Aryloxygruppen. Tab. 3 enthält die IR-spektroskopisch ermittelten Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter.

Tabelle 3. Kinetik der Thermolyse der Perester AcOCR¹R²-C(=O)-O-OC(CH₃)₃ in Äthylbenzol bei 91°

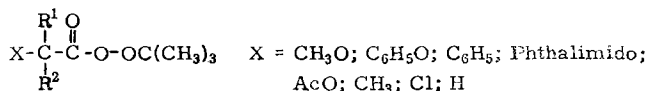
R ¹	R ²	10 ⁴ k _{IR} (sec ⁻¹)
H	H	0,274 ^{a)}
H	CH ₃	3,60
CH ₃	CH ₃	12,5 ^{b)}

^{a)} Extrapolierter Vergleichswert des Peressigsäure-tert.-butylesters: 0,041 · 10⁻⁴ sec⁻¹.

^{b)} $\Delta H^\ddagger = 28,1$ kcal/Mol; $\Delta S^\ddagger = 5$ Clausius.

Die Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale k_G aus α -Acetoxy-perisobuttersäure-tert.-butylester bei 50,5° in Äthylbenzol ($5,26 \cdot 10^{-6}$ sec⁻¹) und ihr Vergleich mit der auf diese Temperatur extrapolierten Perester-Zerfallsgeschwindigkeit ($k_{IR} = 9,12 \cdot 10^{-6}$ sec⁻¹) zeigt, daß nur 58% der erwarteten freien Radikale bei der Thermolyse entstehen. Berücksichtigt man 18% induzierten Zerfall (s. o.), so errechnen sich aus dem Verhältnis k_G/k_{IR} 24% Käfig-Disproportionierung. Dies ist mit der 22proz. Ausb. des Essigsäure-isopropenylesters (s. o.) in ausgezeichneter Übereinstimmung.

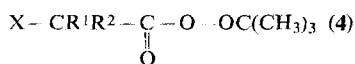
Interessant ist der geringe Einfluß der α -Alkylierung auf die Zerfallsgeschwindigkeit in dieser Reihe und der Vergleich mit dem in anderen Peresterklassen. In Tab. 4 werden die relativen Zerfallskonstanten verschiedener Peresterreihen **4a**–**c** wiedergegeben.



	R ¹	R ²
4a	H	H
b	H	CH ₃
c	CH ₃	CH ₃

Aus der obersten Reihe der Tab. 4, in der die relativen Zerfallskonstanten von **4a**, bezogen auf tert.-Butylperacetat, aufgetragen sind, erkennt man, daß der zerfallsfördernde Einfluß von X von links nach rechts abnimmt.

Tabelle 4. Einfluß der α -Methylierung auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Persäureestern



$k_{4a}/k(\text{Peracetat})^{\text{a)}}$ Lit.	$2 \cdot 10^6/40^{\text{b)}}$	$4.7 \cdot 10^3/60^{\text{c)}}$	$250/60^{\text{d)}}$	$100/58^{\text{e)}}$	$6.7/91^{\text{f)}}$	$2.0/60^{\text{g)}}$	$1.7/120^{\text{h)}}$	$1.0/60^{\text{i)}}$
X	$\text{CH}_3\text{O}^{\text{d)}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\text{e)}}$	$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{f)}}$	Phthalimido ^{d)}	AcO ^{d)}	$\text{CH}_3^{\text{f)}}$	Cl ^{d)}	H ^{f)}
Relative Zerfallsgeschwindigkeit	4a X-CH ₂ - = 1.0 21	4b X-CH- CH ₃ = 1.0 18	= 1.0 14	= 1.0 5.3	= 1.0 13.5	= 1.0 ^{c)} 21	= 1.0 4	= 1.0 2.0 ^{c)}
	4c X-C- CH ₃ k_{4c}/k_{4b}	150 100	140 10	19 3.6	45 3.3	700 33	24 6	50 25

a) tert.-Butylperessigsäureester. — b) Diese Arbeit. — c) Percaprinsäureester in Nitrobenzol. — d) In Äthylbenzol. — e) Solvens nicht angegeben. — f) In Chlorbenzol.

Wenn, wie oft angenommen wird^{6,25}), die Erhöhung der Thermolysegeschwindigkeit von Perestern durch α -Substituenten durch eine höhere Stabilität der entstehenden Radikale verursacht wäre, so sollte dieser „ α -Methyleffekt“ von links nach rechts in der Tab. zunehmen. Je weniger stabilisiert die entstehenden Radikale sind, umso größer sollte der Stabilisierungseffekt durch α -Methylgruppen sein. *Dies ist jedoch nicht der Fall.* Zum Vergleich dieses „ α -Methyleffektes“ innerhalb verschiedener Peresterreihen wurde in der letzten Reihe der Tab. 4 das Verhältnis der Thermolysegeschwindigkeit der Perester **4c**: **4b** tabelliert. Es wurde ausgewählt, da sek.-Alkylpercarbonsäureester mit Sicherheit bereits homolytisch fragmentieren²⁶).

Verständlicher wird dieses Ergebnis, wenn man annimmt, daß die Thermolysegeschwindigkeit der Perester **4a** relativ zu tert.-Butylperacetat durch den polaren Effekt der Substituenten X verursacht ist^{1,3,4,12,23,26}), der „ α -Methyleffekt“ aber hauptsächlich durch eine Beeinflussung der C_α -CO-Bindungsenergie. Der relative polare Effekt des Substituenten X in **4b** und **4c** sollte dabei in allen Reihen der Tab. 4 gleich sein²⁷). Die starke Schwankung des „ α -Methyleffektes“ auf die Thermolysegeschwindigkeit bzw. C_α -CO-Bindungsenergie läßt sich kaum durch eine unterschiedliche radikalstabilisierende Wirkung^{6,25}) der Methylgruppen in den verschiedenen Reihen der Tab. 4 verstehen, besonders da erwiesen ist, daß die C_α -CO-Bindung bei der Fragmentierung von Perestern im Übergangszustand erst wenig gedehnt

21) D. R. Dixon und A. Pajaczowski, Chem. Commun. **1966**, 337.

22) C. Rüchardt und H. Weiß, unveröffentlichte Ergebnisse 1968.

23) C. Rüchardt und G. Hamprecht, Chem. Ber. **101**, 3957 (1968).

24) I. Mayer-Ruthardt und C. Rüchardt, unveröffentlichte Ergebnisse 1969.

25) Siehe C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 830 (1970), für eine ausführliche Diskussion.

26) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2787.

27) W. D. Totherow und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7150 (1969).

ist^{26,28}). Wir nehmen vielmehr an²⁵), daß der Einfluß von α -Alkylresten auf die Bindungsdissoziationsenergie hauptsächlich durch die mit der Alkylierung steigende Spannung im Grundzustand verursacht ist; sie wird bei der mit einer Vergrößerung der Bindungswinkel verbundenen Bindungsdissoziation entspannt. Für diese Spannung im Grundzustand machen wir neben dem klassischen „B-strain“²⁹) vor allem die Elektronenabstoßung der Bindungselektronen³⁰) verantwortlich. Letztere wird umso kleiner, je länger die C–X-Bindung und je stärker elektronenanziehend X in **4** wird³⁰). Daher ist der „ α -Methyleffekt“ in allen Peresterklassen der Tab. 4 mit elektronegativen Substituenten X am kleinsten, aber selbst in **4** (X = H) vergleichsweise groß³¹).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Max-Buchner-Forschungsstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Persäureester

Methoxy-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = CH₃OCH₂): In einen 250-ccm-Rundkolben, der 3.65 g (40.6 mMol) wasserfreies *tert.-Butylhydroperoxid* und 2.18 ccm (27.1 mMol) absol. *Pyridin* in 100 ccm Petroläther (40°) enthielt, wurde bei –10° unter magnetischem Rühren aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich eine Lösung von 2.94 g (27.0 mMol) *Methoxyacetylchlorid* (Sdp.₁₃ 55°, n_D^{25} 1.4191; Lit.^{32,33}): 99°/760 Torr, 1.4195) in 60 ccm Petroläther (40°) in 40 Min. eingetroppt. Nach weiteren 10 Min. Rühren bei –10° filtrierte man unter Überdruck rasch vom Pyridinhydrochlorid ab. Durch Waschen mit 0.1 *n* H₂SO₄, 2 *n* Na₂CO₃ und Wasser, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Chromatographie in einer kurzen Al₂O₃-Säule (Woelm, Akt.-St. I) unter Druck, alles bei 0 bis –10°, wurde der Perester vor dem Abrotieren des Solvens bei –10° gereinigt. Man isolierte 2.84 g (65%) farbl. Öl, das sich beim Aufwärmen auf 25°, bisweilen heftig, zersetzte und daher auf Trockeneis oder in Lösung gelagert wurde.

NMR (CCl₄, –20°, innerer Standard): δ 8.70 (9H); δ 6.59 (3H); δ 5.99 (2H).

IR (CCl₄): 1788 und 1773/cm.

Äthoxy-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = C₂H₅OCH₂): Aus 3.32 g (27.0 mMol) *Äthoxyacetylchlorid* (Sdp.₇₅₀ 123–125°, n_D^{25} 1.4207; Lit.^{33–35}): 123–127°/760 Torr, 1.4204) erhielt man entsprechend 2.56 g (54%) farbl., bei 25° dünnflüssigen, hochzersetzlichen *Perester*, der auf Trockeneis 1 Woche lagerfähig war.

28) Diplomarbeit *J. Bonnekesel*, Univ. Münster 1970.

29) Siehe *E. Eliel*, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 379, 1. Aufl., McGraw-Hill Co., New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

30) *R. J. Gillespie*, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 819 (1967); *L. S. Bartel*, J. chem. Educat. **45**, 754 (1968); *R. C. Fort* und *P. v. R. Schleyer*, in *H. Hart* und *G. J. Karabatsos*, Advances in Alicyclic Chemistry **1**, 283 (1966).

31) In Übereinstimmung hiermit zerfällt α -Methyl-cyclobutan-percarbonsäure-tert.-butylester bei 80° in Äthylbenzol 36mal rascher als Cyclobutan-percarbonsäure-tert.-butylester: Extrapolierte Werte aus l. c. ²⁶).

32) *B. Rothstein*, Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 839 (1932).

33) *R. Leimu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1050 (1937).

34) *B. Rothstein*, Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 841 (1932).

35) *M. Sommelet*, Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 368 (1907).

NMR (CCl_4 , -20° , innerer Standard): t τ 8.72, s 8.63 (zusammen 12H); q 6.36 (2H); s 5.78 (2H).

IR (CCl_4): 1784 und 1769/cm.

Isopropoxy-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$): 3.67 g (27.0 mMol) *Isopropoxyacetylchlorid* (Sdp.₄₄ 65° , n_D^{20} 1.4194; Lit.³⁶): 139–141°/760 Torr, 1.4188) lieferten entsprechend 3.96 g (77%) äußerst zersetzlichen, öligen *Perester*.

NMR (CDCl_3 , -45° , innerer Standard): d τ 8.77 (6H); s 8.64 (9H); m 6.26 (1H); s 5.80 (2H). Zum Vergleich sei das NMR-Spektrum der Isopropoxyessigsäure aufgeführt (CCl_4 , innerer Standard): d τ 8.82 (6H); m 6.30 (1H); s 5.90 (2H); s 0.07 (1H).

tert.-Butyloxy-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$): Zu 3.96 g (30.0 mMol) frisch dest. *tert.-Butyloxyessigsäure*³⁷) in 10 ccm alkoholfreiem CHCl_3 tropfte man innerhalb von 10 Min. 3.57 g (30.0 mMol) dest. SOCl_2 in 10 ccm CHCl_3 . Durch die Lösung wurde 9 Stdn. ein schwacher Stickstoffstrom geleitet. Durch Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 4.15 g (92%) *Säurechlorid* (IR in CCl_4 1808/cm), aus dem ein kristallines *p-Toluidid* bereitet wurde.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (221.3) Ber. C 70.55 H 8.65 N 6.33 Gef. C 70.65 H 8.42 N 6.29

1.72 g (11.4 mMol) des rohen *Säurechlorids* wurden wie oben beschrieben zum sehr zersetzlichen *Perester* umgesetzt, dessen chromatographische Reinigung bei -40° vorgenommen wurde. Der farbl. *Perester* kristallisierte beim Lagern auf Trockeneis; Schmp. 9–10°; Ausb. 0.82 g (35%).

NMR (CDCl_3 , -40° , innerer Standard): 2 s τ 8.72 und 8.63 (18H); s 5.83 (2H).

IR (CCl_4): 1797 und 1773/cm.

Benzyloxy-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2$) wurde wie in den anderen Beispielen aus dem *Säurechlorid* (Sdp.₂₂ $94-95^\circ$; Lit.³⁸): $81^\circ/0.2$ Torr) in 75proz. Ausb. dargestellt.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.73 H 7.47

Benzylmercapto-peressigsäure-tert.-butylester (**1**, R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2$) erhielt man analog aus dem *Säurechlorid* (Sdp.₁₁ 145° , n_D^{20} 1.5685; Lit.^{36,33}): $130^\circ/5$ Torr, 1.5682) in 77proz. Ausb. mit Schmp. 5–6°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (254.3) Ber. C 61.39 H 7.13 Gef. C 61.48 H 6.96

α -*Methoxy-perpropionsäure-tert.-butylester* [**1**, R = $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)$]: Bei -20° wurden 1.84 g (15.0 mMol) α -*Methoxy-propionsäurechlorid* (Sdp.₉₈ $63-64^\circ$; Lit.³⁹): $36-40^\circ/23$ Torr) in 60 ccm Petroläther (40°) zu 1.82 g (20.0 mMol) *tert.-Butylhydroperoxid* und 1.22 ccm (15.1 mMol) *Pyridin* in 100 ccm Petroläther (40°) in 10 Min. unter Rühren getropft. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurde rasch bei möglichst tiefer Temperatur in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt 1.65 g (62%) sehr zersetzlichen farbl. *Perester*, nach Lagern auf Trockeneis lange durchsichtige Quader vom Schmp. -35° bis -32° .

NMR (CDCl_3 , -50° , innerer Standard): s τ 8.71 (9H); d 8.58 (3H); s 6.63 (3H); q 6.08 (1H). Zum Vergleich das NMR-Spektrum des α -Methoxy-propionsäurechlorids in CCl_4 (innerer Standard): d τ 8.53 (3H), s 6.59 (3H); q 6.00 (1H).

³⁶ A. Mooradian, C. J. Cavallito, A. J. Bergman, E. J. Lawson und C. M. Suter, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3373 (1949).

³⁷ Z. Budesinsky, V. Bydzorsky, J. Prikryl und J. Srab, Českoslov. Farmac. **10**, 14 (1961), C. A. **55**, 25972 g (1961). Wir danken diesen Autoren für eine Probe dieser Säure, deren Sdp. gegenüber der Lit.-Angabe korrigiert werden muß: Sdp.₁₃ $68-70^\circ$.

³⁸ F. Benington und R. D. Morin, J. org. Chemistry **26**, 194 (1961).

³⁹ K. Freudenberg und L. Markat, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2453 (1927).

α-Methoxy-perisobuttersäure-tert.-butylester [**1**, R = CH₃O—C(CH₃)₂]: 905 mg (6.65 mMol) *α*-Methoxy-isobuttersäurechlorid (Sdp.₅₂ 74°, n_D^{25} 1.4210) in 2.00 ccm CCl₄ wurden innerhalb 10 Min. bei -30° zu 720 mg (8.00 mMol) tert.-Butylhydroperoxid und 0.53 ccm (6.7 mMol) Pyridin in 3.0 ccm CCl₄ eingetropfelt. Die übliche Aufarbeitung erfolgte rasch bei 0°, die Chromatographie bei -30°. Da beim Abziehen des Solvens Zersetzung eintrat, diente das NMR-Spektrum der CCl₄-Lösung als Reinheitskriterium.

NMR (CCl₄, -20°, innerer Standard): s τ 8.67 (9H); s 8.59 (6H); s 6.75 (3H). Das noch nicht beschriebene *α*-Methoxy-isobuttersäurechlorid zeigte folgendes NMR-Spektrum (CCl₄, innerer Standard): s τ 8.58 (6H), s 6.74 (3H). Für die kinetischen Untersuchungen wurde der Perester direkt in Äthylbenzol hergestellt.

O-Acetyl-perglykolsäure-tert.-butylester (**1**, R = AcOCH₂) wurde wie *α*-Methoxy-peressigsäureester aus *O*-Acetyl-glykolsäurechlorid (Sdp.₁₁ 53—54°; Lit.⁴⁰: 55°/12 Torr; n_D^{25} 1.4260) in 72proz. Ausb. erhalten. Auf die chromatographische Reinigung mußte verzichtet werden.

C₈H₁₄O₅ (190.2) Ber. C 50.52 H 7.48 Gef. C 50.74 H 7.61

NMR (CDCl₃, -40°, innerer Standard): s τ 8.63 (9H); s 7.76 (3H); s 5.27 (2H).

α-Acetoxy-perpropionsäure-tert.-butylester [**1**, R = AcOCH(CH₃)] : Die Darstellung erfolgte wie im vorigen Beispiel bei +5° in 58proz. Ausb. aus dem Säurechlorid (Sdp.₁₅ 58°, n_D^{25} 1.4220; Lit.⁴¹): 78°/22 Torr, n_D^{25} 1.4191).

C₉H₁₆O₅ (204.2) Ber. C 52.93 H 7.90 Gef. C 53.00 H 7.84

NMR (CCl₄, -20°, innerer Standard): s und d τ 8.72 und 8.55 (12H), s 7.92 (3H); q 5.00 (1H).

α-Acetoxy-perisobuttersäure-tert.-butylester [**1**, R = AcOC(CH₃)₂] erhielt man wie üblich aus dem Säurechlorid (Sdp.₁₀ 58—60°, n_D^{25} 1.4297; Lit.⁴²): 60—65°/9 Torr, 1.4282) in 84proz. Ausb. als farbl. Flüssigkeit, die bei -25° zu verfilzten Nadeln kristallisierte.

C₁₀H₁₈O₅ (218.2) Ber. C 55.04 H 8.31 Gef. C 55.24 H 8.28

NMR (CCl₄, -20°, innerer Standard): s τ 8.72 (9H); s 8.46 (6H); s 7.98 (3H).

2. Analyse der Thermolyseprodukte

Die Thermolyse der Perester erfolgte in Äthylbenzol in evakuierten 40-ccm-Kölbchen. Diese besaßen einen mit Schliff versehenen Rohransatz, der nahe am Kolben durch eine abgeschmolzene Glasspitze verschlossen war. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolben an den Schliff eines Vakuumsystems angeschlossen. Nach Evakuieren brach man die Glasspitze, indem man einen magnetisch hochgehaltenen kleinen Eisenstab darauf fallen ließ. CO₂ verfestigte sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle, die flüchtigen organischen Verbindungen sammelten sich in einer vorgeschalteten Aceton/Trockeneis-Falle. Der Anteil nicht kondensierbarer Gase wurde manometrisch ermittelt. In einer angeschlossenen evakuierten „Gasmaus“ konnte eine Probe zur massenspektroskopischen Analyse entnommen werden. Nach erneutem Evakuieren entfernte man die Kühlung mit flüssigem Stickstoff, um CO₂ durch Adsorption an einem über einen Hahn angeschlossenen Natronkalkrohr gravimetrisch zu bestimmen. Nach der Adsorption ermittelte man aus dem Restdruck den Gehalt an leicht flüchtigen organischen Verbindungen, wie Dimethyläther, die wieder spektroskopisch identifiziert wurden. Die restlichen Verbindungen wurden durch präparative und analytische Gas-

⁴⁰) O. M. Friedman und A. M. Seligman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 661 (1954).

⁴¹) L. Rothen, J. biol. Chemistry **107**, 550 (1934); C. M. Bean, J. Kenyon und H. Phillips, J. chem. Soc. [London] **1936**, 307.

⁴²) E. M. Filachione, J. H. Lengel und C. H. Fisher, J. Amer. chem. Soc. **68**, 331 (1946).

chromatographie und Spektren qualitativ und quantitativ bestimmt. Vergleichsproben standen zur Verfügung. Die Ausb. sind in Tab. 1 und auf S. 597 aufgeführt. Einzelheiten finden sich in der Dissertation I. Mayer-Ruthardt²⁾.

3. Kinetische Messungen

Die Arbeitsweise der IR-spektroskopisch durchgeführten Messungen und der Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl wurden bereits früher beschrieben^{1,12)}. Die meisten Messungen wurden mit unabhängig dargestellten Peresterproben ausgeführt bzw. dupliziert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5 und 6.

Tabelle 5. Kinetik der Thermolyse der Perester $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ in Äthylbenzol (IR-spektroskopisch verfolgt)

R	Konz. Mol/l	T °C	10 ⁴ k ₁ sec ⁻¹
CH ₃ OCH ₂	0.100	39.9	2.03
	0.147 ^{a)}	39.6	1.98
	0.024	39.6	1.94
	0.1	44.9	3.74
	0.034	50.2	8.24
	0.1	55.5	12.1
	0.209	60.1	23.5
C ₂ H ₅ OCH ₂	0.127	40.2	2.89
	0.130 ^{a)}	40.6	2.89
	0.15	42.9	3.30
	0.130	46.0	5.58
	0.2	49.9	7.79
	0.15	55.6	19.4
i-C ₃ H ₇ OCH ₂	0.131	40.3	4.28
	0.150 ^{a)}	39.9	4.22
	0.030	39.9	4.48
	0.150	44.7	7.53
	0.150	49.9	13.9
	0.150	55.3	26.8
tert.-C ₄ H ₉ OCH ₂	0.196	40.3	2.82
	0.196	40.3	3.01
C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂	0.138	40.0	1.34
	0.126 ^{a)}	40.0	1.45
	0.030	40.0	1.37
	0.032	51.0	5.03
	0.032	55.5	8.52
C ₆ H ₅ CH ₂ SCH ₂	0.032	60.7	16.2
	0.0261	39.9	0.255
	0.119 ^{a)}	40.0	0.260
	0.124	40.0	0.263
	0.131	60.0	3.31
	0.131	65.3	6.13
	0.131	70.0	11.4
CH ₃ OCH(CH ₃) AcOCH ₂	0.107	40.3	43.0
	0.130	91.8	0.263
AcOCH(CH ₃) AcOC(CH ₃) ₂	0.026	91.8	0.284
	0.110	91.4	3.60
AcOC(CH ₃) ₂	0.138	90.8	12.5
	0.143	85.7	7.63
	0.143	80.7	4.37
	0.147 ^{a)}	74.7	1.98

^{a)} Die Lösung enthielt 2 Mol Styrol pro Mol Perester.

Tabelle 6. Kinetik der Radikalbildungsgeschwindigkeit bei der Thermolyse der Perester

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$$
in Äthylbenzol. Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl

R	Peresterkonz. Mol/l	Temp. °C	$k_r \cdot 10^4$ sec ⁻¹	Mol Perester/ Mol Galvinoxyl
CH ₃ O-CH ₂	0.0640	26.8	0.135	38
CH ₃ O-CH ₂	0.0216	26.8	0.130	19
CH ₃ CH ₂ O-CH ₂	0.0468	26.8	0.222	28
CH ₃ CH ₂ O-CH ₂	0.0348	26.8	0.209	19
(CH ₃) ₂ CHO-CH ₂	0.0310	26.8	0.352	17
(CH ₃) ₂ CHO-CH ₂	0.0328	26.8	0.336	17
(CH ₃) ₃ CO-CH ₂	0.0400	26.8	0.279	13
C ₆ H ₅ CH ₂ O-CH ₂	0.0448	26.8	0.122	23
C ₆ H ₅ CH ₂ O-CH ₂	0.0421	26.8	0.108	28
C ₆ H ₅ CH ₂ S-CH ₂	0.108	26.8	0.0223	65
C ₆ H ₅ CH ₂ S-CH ₂	0.0840	26.8	0.0215	50
AcOC(CH ₃) ₂	0.0537	50.5	0.0526	30

Die Geschwindigkeit der Thermolyse des α -Methoxy-perisobuttersäure-tert.-butylesters wurde volumetrisch an einer Gasbürette mit Dekalin als Sperrflüssigkeit bestimmt. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 7.

Tabelle 7. Volumetrisch bestimmte Zerfallskonstanten 0.1 m Lösungen des α -Methoxy-perisobuttersäure-tert.-butylesters in Äthylbenzol

Temp. °C	15.3	21.3	26.1	31.2
$10^3 k_1$ (sec ⁻¹)	0.810	1.91	5.55	10.2

[342/70]