

Christoph Rüchardt und Rüdiger Pantke

Organische Peroxide, XII¹⁾

Darstellung und Thermolyse von *O*-*tert*-Butylperoxycarbonylketoximen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 13. Mai 1971)



Drei *O*-*tert*-Butylperoxycarbonylketoxime (**3a–c**) wurden dargestellt. Ihr thermischer Zerfall in Äthylbenzol wurde präparativ und kinetisch untersucht. Die Erwartung, daß wegen der Stabilität der Iminoxy-Radikale bei der Thermolyse dieser Perester homolytische Fragmentierung erfolgt, bestätigte sich nicht. Die große thermische Stabilität dieser neuen Peroxide schließt einen homolytischen Fragmentierungsmechanismus aus. Homolytische Perester-Fragmentierungen werden demnach nicht durch die Stabilität der dabei entstehenden Radikale ausgelöst, vielmehr steht die Bedeutung polarer Effekte im Vordergrund.

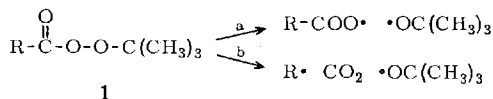
Organic Peroxides, XII¹⁾

Preparation and Thermolysis of *O*-(*tert*-Butylperoxycarbonyl)ketoximes

Three *O*-(*tert*-butylperoxycarbonyl)ketoximes (**3a–c**) were prepared. The kinetics and the products of their thermolysis in ethylbenzene were investigated. Despite the known stability of iminoxy radicals, these peresters did not decompose readily. Consequently a homolytic fragmentation mechanism may be excluded. Homolytic perester fragmentations are therefore not induced by the stability of the radicals being generated but depend mainly on favorable polar effects.



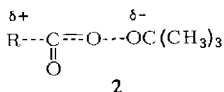
Der homolytische Zerfall organischer Persäureester **1** bei der Thermolyse erfolgt entweder durch einfache Spaltung der Peroxidbindung (Weg a) mit anschließender Decarboxylierung der Acyloxy-Radikale oder durch Fragmentierung als Synchronprozeß (Weg b)²⁾.



¹⁾ XI. Mitteil.: P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Chem. Ber. 104, 3429 (1971), vorstehend.

²⁾ Übersichten bei ^{2a)} C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch. 6, 251 (1966); Russ. Übersetzung: Uspekhi Chim. 37, 1402 (1968); ^{2b)} S. O. Lawesson und G. Schroll in S. Patai, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, S. 670, Interscience Publ., New York, London, Sydney, Toronto 1969; ^{2c)} L. A. Singer in D. Swern, Organic Peroxides, Bd. 1, S. 265, Wiley-Interscience Publ., New York, London, Sydney, Toronto 1970; ^{2d)} C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 830 (1970).

Während ursprünglich angenommen wurde³⁾, daß die Geschwindigkeit der Perester-Fragmentierung b parallel mit der Stabilität der entstehenden Radikale $R\cdot$ ansteigt, zeigte die Untersuchung der Kinetik des Zerfalls substituierter Phenylperessigsäureester (**1**, $R = R'C_6H_4CH_2$)⁴⁾, daß auch ein „polarer Effekt“⁵⁾ die Geschwindigkeit dieser Reaktionen beeinflusst. Demnach fragmentieren Perester **1** dann besonders rasch, wenn die im Übergangszustand **2** auftretenden Partialladungen von R gut delokalisiert werden.



Zur Abschätzung des Einflusses der beiden Effekte wurde in früheren Veröffentlichungen über die Thermolyse von Perestern **1** berichtet, deren Reste R besonders gut zur Stabilisierung positiver Partialladungen geeignet sind, ohne einen starken radikalstabilisierenden Effekt erwarten zu lassen. Die Perester der Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)⁶⁾, substituierter Cyclopropen-(1)-carbonsäuren-(3)⁷⁾ sowie der α -Aryloxy-⁸⁾ und α -Alkoxy-carbonsäuren⁹⁾ zeichneten sich durch außergewöhnlich hohe Zerfallskonstanten aus. Dies führte zu dem Schluß, daß die Geschwindigkeit der Perester-Fragmentierung dominierend durch den „polaren Effekt“ bestimmt wird. Im Einklang damit wurde aus der kinetischen Untersuchung des Zerfalls cyclischer Percarbonsäure-tert.-butylester geschlossen, daß die $R-CO$ -Bindung im Übergangszustand **2** der Perester-Fragmentierung erst wenig gedehnt ist und daher die Stabilität der Radikale $R\cdot$ noch keinen großen Einfluß haben sollte¹⁾.

Um den Einfluß der Stabilität der entstehenden Radikale $R\cdot$ bei der Perester-Fragmentierung b isoliert vom „polaren Effekt“ studieren zu können, suchten wir nach Modellverbindungen **1**, deren Fragmentierung besonders stabile Radikale $R\cdot$ bilden sollte, ohne daß ein zerfallsfördernder Einfluß des „polaren Effektes“ zu erwarten war.

Es wurden daher drei *O*-tert.-Butylperoxycarbonyl-ketoxime **3** dargestellt und ihre Thermolysen kinetisch und präparativ untersucht.

Die Stabilität der entstehenden Iminoxy-Radikale — diese lassen sich bekanntlich als langlebige NO-Radikale leicht erzeugen und direkt ESR-spektroskopisch nachweisen¹⁰⁾ — könnte eine sehr hohe Geschwindigkeit der Fragmentierung b' bewirken. Der ungünstige polare Effekt der Oximinogruppe im Übergangszustand **2** könnte anderer-

3) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958); P. D. Bartlett, Experientia [Basel] Suppl. VII, 275 (1957).

4) P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960); C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **100**, 654 (1967); C. Rüchardt und G. Hamprecht, ebenda **101**, 3957 (1968), Fußnote¹⁹⁾; R. C. Neuman und J. V. Behar, J. org. Chemistry **36**, 654 (1971).

5) S. z. B. W. A. Pryor, Free Radicals, S. 157, McGraw Hill Book Co., New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sidney 1966; R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms, S. 220, W. A. Benjamin Inc., New York — Amsterdam 1965.

6) C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1861 (1966).

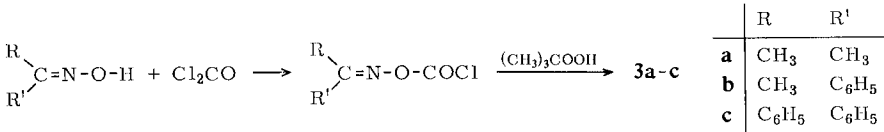
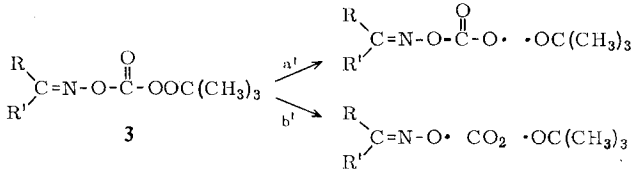
7) C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1871 (1966).

8) C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).

9) C. Rüchardt und I. Mayer-Ruthardt, Chem. Ber. **104**, 593 (1971).

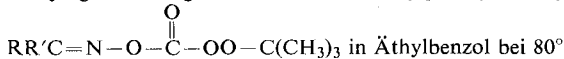
10) S. z. B. A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 218, Academic Press, London, New York 1968.

seits verursachen, daß die Perester **3** langsam unter einfacher Spaltung der Peroxidbindung nach Weg a' thermolysieren. Die Darstellung der Peroxide **3** erfolgte aus den Oximen mit Phosgen und durch Umsetzung der erhaltenen *O*-Chlorformyl-ketoxime mit tert.-Butylhydroperoxid analog zur Synthese der entsprechenden Ester¹¹⁾.



Die Kinetik der Thermolyse der Peroxide **3a–c** wurde IR-spektroskopisch anhand der Abnahme der Intensität der Carbonylbande bei 1816–1818/cm bei mehreren Temperaturen zwischen 110 und 130° verfolgt. Die auf 80° extrapolierten Zerfallskonstanten finden sich zusammen mit den Aktivierungsparametern in Tab. 1. Um sicherzustellen, daß homolytischer Zerfall eintritt, wurden in einer weiteren Versuchsreihe die Bildungsgeschwindigkeiten freier Radikale bei der Thermolyse von **3a–c** durch kinetische Radikal-Abfangversuche ermittelt. Als Radikal-Abfänger verwendeten wir das *Koelsche* Radikal, da sein Eigenzerfall unter den Bedingungen der Messung sehr langsam ist¹²⁾. Die in den beiden Meßreihen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmten gut überein (s. Tab. 1). Die Thermolyseprodukte wurden gaschromatographisch und spektroskopisch qualitativ und quantitativ bestimmt.

Tab. 1. Thermolysegeschwindigkeiten von *O*-tert.-Butylperoxycarbonyl-ketoximen



	R	R'	Konz. Mol/l	Thermolyse		ΔS^\ddagger Clausius	Radikal-Abfangversuche	
				$10^6 k_{\text{IR}}$ (sec ⁻¹) ^{a)}	ΔH^\ddagger kcal/Mol		Konz. Mol/l · 10 ⁵	$10^6 k_{\text{rad.}}$ (sec ⁻¹)
3a	CH ₃	CH ₃	0.04	4.32	33.4	11	40	4.15
b	CH ₃	C ₆ H ₅	0.04	4.97	31.8	7	120	4.31
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.04	4.48	32.2	8	100	4.20

^{a)} Extrapolierte Werte.

Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der Werte in Tab. 1 mit der Zerfallskonstanten und den Aktivierungsparametern des Perbenzoesäure-tert.-butylesters^{2a,12a)} ($k_{80^\circ} = 0.39 \cdot 10^{-6}/\text{sec}$;

11) A. Jumar, P. Held und W. Schulze, Z. Chem. 7, 344 (1967).

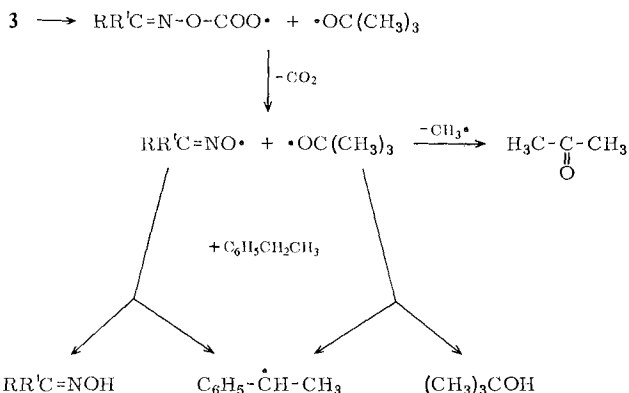
12) S. F. Nelson und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **88**, 137, 143 (1966).

12a) A. T. Blomquist und I. A. Berstein, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5546 (1951).

$\Delta H^\ddagger = 34.1$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = 10$ Clausius) zeigt, daß die beiden Verbindungsklassen ähnlich schnell und daher mit hoher Wahrscheinlichkeit nach dem gleichen Mechanismus a bzw. a' unter einfacher Spaltung der Peroxidbindung zerfallen, der für den Perbenzoesäure-tert.-butylester gesichert ist²⁾. Die Thermolyse homolytisch fragmentierender Perester erfolgt bis zu 10^6 mal rascher⁹⁾. Die gute Übereinstimmung der IR-spektroskopisch ermittelten *RG*-Konstanten der Tab. 1 mit den durch Radikal-Abfangversuche bestimmten sichert, daß es sich um einen homolytischen Zerfall handelt und der heterolytischen^{2,13)} oder induzierten Zersetzung der Perester **3** keine Bedeutung zukommt. Sie zeigt auch, daß die Produkte dieser Thermolysen fast ausschließlich über freie Radikale gebildet werden und Käfig-Rekombinationen unterbleiben. Dies ist erwartet, da sich durch Rekombination der Oximino-Radikale mit den tert.-Butyloxy-Radikalen neue instabile Peroxide bilden würden. Die Produktanalysen gelangen nur unvollständig. Bei der Thermolyse in Äthylbenzol bei 130° wurden CO₂, Aceton, tert.-Butylalkohol und Oxime quantitativ bestimmt (s. Tab. 2). Ihr Entstehen erklärt sich durch das Formelschema.

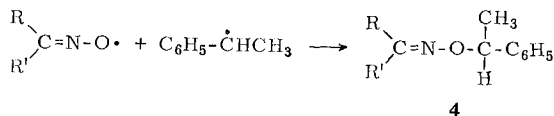
Tab. 2. Thermolyseprodukte der Peroxide **3**, $RR'C=N-O-CO-OO-C(CH_3)_3$ (0.2 Mol/l), in Äthylbenzol bei 130° in Mol-%

R	R'	$RR'C=NOH$	tert.- Butylalkohol	Aceton	CO ₂
CH ₃	CH ₃	22–32	52–58	2.0–2.5	77–78
CH ₃	C ₆ H ₅	22–26	49–59	1.7–2.0	75–78
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	26–30	55–60	1.9–2.3	76–78



Auffallend war die Abwesenheit von 2.3-Diphenyl-butan, das bei der Durchführung von Radikal-Reaktionen in Äthylbenzol meist durch Dimerisierung entstehender α -Phenyl-äthyl-Radikale entsteht. Da jedoch aus **3** stabile Iminoxy-Radikale gebildet werden, darf man annehmen, daß diese als langlebige Radikalfänger die α -Phenyl-äthyl-Radikale abfangen. In den Gaschromatogrammen trat jeweils auch noch ein etwa 50% Ausb. entsprechendes Signal höherer Retentionszeit auf, das wir der Verbindung **4** zuschreiben.

¹³⁾ C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).



Dies wurde für $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ durch Isolierung und Analyse gesichert. Die Entstehung der Oxime kann natürlich auch durch entsprechende Disproportionierung der beiden Radikale verursacht sein, was mit der Stabilität der Iminoxy-Radikale besser vereinbar ist.

Eine mögliche Erklärung der Produkte durch primär erfolgende Beckmann-Umlagerung von **3** ist mit der Isolierung von Oximen und der thermischen Stabilität der *O*-Alkoxy-carbonyl-ketoxime¹¹⁾ nicht vereinbar.

Das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist die unerwartet große Stabilität der Peroxide **3**, die anzeigt, daß die homolytische Fragmentierung *b'* nicht zum Zuge kommt, obwohl dabei stabile Iminoxy-Radikale entstehen würden. Dieses Ergebnis ist eine neue Bestätigung für die in der Einleitung diskutierte Annahme, daß homolytische Fragmentierungen der Perester **1** hauptsächlich durch polare Effekte der Gruppen *R* ermöglicht bzw. in ihrer Geschwindigkeit beeinflußt werden und daß der Stabilität der entstehenden Radikale nur sekundäre Bedeutung zukommt.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der *O*-tert.-Butylperoxycarbonyl-ketoxime **3a-c**

a) *O*-Chlorformyl-ketoxime: Die Literaturvorschrift¹¹⁾ wurde in folgender Weise abgewandelt: In einen Vierhalskolben, der mit Gaseinleitung und -ableitung, Rührwerk und einem zur Zugabe von Feststoffen geeigneten Schwenkaufsatz versehen war, wurde bei -30° ein Überschuß von mit konz. Schwefelsäure getrocknetem Phosgen kondensiert. Das austretende Gas wurde durch eine leere Sicherheitsflasche und eine mit 20proz. Natronlauge gefüllte Waschflasche direkt in den Abzug geleitet. Nach Verdünnen mit dem dreifachen Volumen CCl_4 wurde das Oxim unter Rühren langsam aus dem Schwenkkolben in die Lösung eingeführt. Nach 2stdg. Rühren bei -30° ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen. Überschüssiges Phosgen und HCl wurden durch 12stdg. Spülen mit trockenem Stickstoff entfernt, die filtrierte CCl_4 -Lösung wurde dann i. Vak. eingeengt und in einer kleinen Kolonne destilliert. Die Reinheit der Proben wurde durch Chlorid-Titration nach Volhard bestimmt.

Tab. 3. Ausbeuten und physikalische Konstanten der *O*-Chlorformyl-ketoxime
 $\text{RR}'\text{C}=\text{NOCOCl}$

R	R'	Ausb. %	Sdp. (a) bzw. Schmp. (b) gef.	Lit. ¹¹⁾	Reinheit	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1}
CH_3	CH_3	82	(a) $28^\circ/0.4$	$50-53^\circ/1.5$	98.3 %	1815
CH_3	C_6H_5	78	(b) $28-29.5^\circ$	$29-30^\circ$	98.5 %	1811
C_6H_5	C_6H_5	76	(b) $33-35^\circ$	$34-36^\circ$	98.5 %	1799

b) *O*-*tert*-*Butylperoxycarbonyl-ketoxime* **3a**—**c**: 1 Moläquiv. *O*-Chlorformyl-ketoxim in CH_2Cl_2 ließ man langsam bei 0° zu 1 Moläquiv. wasserfreiem *tert*-*Butylhydroperoxid* und 1.1 Moläquiv. absol. Pyridin in CH_2Cl_2 in einem mit Trockenrohr, Rührwerk und Tropftrichter bestückten Kolben tropfen. Nach 1 Stde. Rühren wurde die Lösung filtriert, mit $0.1\text{ }n$ H_2SO_4 , $0.1\text{ }n$ NaHCO_3 und Wasser bei 0° neutral gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Da die Reinigung der Peroxide durch Chromatographie nicht gelang, entfernte man das Solvens i. Vak. und führte eine wiederholte Tieftemperatur-Kristallisation in Äther/Petroläther durch. Die gereinigten Peroxide wurden i. Vak. von letzten Solvensresten befreit.

O-*tert*-*Butylperoxycarbonyl-acetonoxim* (**3a**): Ausb. 51%. — IR (CCl_4): 1823/cm. — NMR (CCl_4): δ 7.96 (6H); δ 8.64 (9H).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (189.2) Ber. C 50.78 H 7.99 N 7.40 O 33.82
Gef. C 50.83 H 7.94 N 7.48 O 33.61

O-*tert*-*Butylperoxycarbonyl-acetophenonoxim* (**3b**): Ausb. 55%; Schmp. 59 — 60° . — IR (CCl_4): 1822/cm. — NMR (CCl_4): δ 2.77 (5H); δ 7.86 (3H); δ 8.81 (9H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (251.3) Ber. C 62.14 H 6.82 N 5.57 O 25.47
Gef. C 61.52 H 6.92 N 5.75 O 26.04

O-*tert*-*Butylperoxycarbonyl-benzophenonoxim* (**3c**): Ausb. 65%; Schmp. 89 — 91° . — IR (CCl_4): 1821/cm. — NMR (CDCl_3): δ 2.56 (10H); δ 8.70 (9H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (313.3) Ber. C 68.99 H 6.11 N 4.47 O 20.43
Gef. C 68.95 H 6.20 N 4.49 O 20.17

2. Durchführung der kinetischen Messungen

a) *IR-Spektroskopisch ermittelte Werte*: Die Meßmethodik wurde bereits beschrieben¹³⁾. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4. Die Aktivierungsparameter wurden mit Hilfe des Rechenprogramms ARRHEY ermittelt.

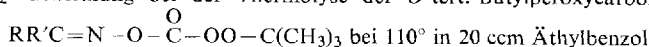
Tab. 4. IR-Spektroskopisch ermittelte Zerfallskonstanten der *O*-*tert*-*Butylperoxycarbonyl-ketoxime* **3a**—**c**, $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, in Äthylbenzol

R	R'	Konz. (Mol/l)	Temp.	$k_{\text{IR}} \cdot 10^6$ (sec^{-1})
CH ₃	CH ₃	0.04	$130 \pm 0.1^\circ$	1498 ± 20
			$120 \pm 0.1^\circ$	650 ± 17
			$110 \pm 1.0^\circ$	188 ± 5
CH ₃	C ₆ H ₅	0.04	$130 \pm 0.2^\circ$	1520 ± 23
			$120 \pm 0.2^\circ$	603 ± 14
			$110 \pm 0.2^\circ$	152 ± 10
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.04	$130 \pm 0.1^\circ$	1503 ± 59
			$120 \pm 0.1^\circ$	536 ± 1
			$110 \pm 0.1^\circ$	175 ± 12

b) *Radikal-Abfangversuche mit dem Koelsch-Radikal*: Die Radikal-Bildungsgeschwindigkeiten wurden bei 80° durch Verfolgen der Konz.-Abnahme des Koelsch-Radikals bei 489 nm ($\epsilon \cdot d = 2.18 \cdot 10^4$) in der bereits beschriebenen Meßzelle ($d \sim 0.8$ cm) in Anwesenheit eines mindestens zwanzigfachen Überschusses an Perester ermittelt, wie bereits beschrieben¹³⁾.

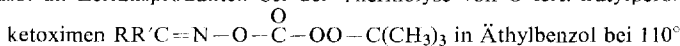
3. Analyse der Zerfallsprodukte

Die CO_2 -Bestimmung erfolgte nach Adsorption an Natronkalk gravimetrisch¹³⁾ (Tab. 5).

Tab. 5. CO_2 -Entwicklung bei der Thermolyse der *O*-tert.-Butylperoxycarbonyl-ketoxime

R	R'	Peroxid (mg)	CO_2 -Ausbeute mg	%
CH ₃	CH ₃	601.4	111.1	77.3
		590.8	107.2	78.1
CH ₃	C ₆ H ₅	756.4	103.3	78.0
		744.2	94.5	75.0
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	910.2	99.2	77.6
		947.3	101.3	76.2

Zur gaschromatographischen Analyse der restlichen Produkte wurden 0.2–0.4 *m* entgaste Lösungen der Peroxide **3a–c** in Äthylbenzol in Ampullen eingeschmolzen und bei 110° über 10 Halbwertszeiten thermolysiert. Die Analysen wurden auf dem Aerograph-Moduline-Gerät A 202 mit Hitzdraht-Detektor bzw. auf einem Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 mit FID unter innerer Eichung durch Fremdstoffzumischung durchgeführt.

Tab. 6. Ausb. an Zerfallsprodukten bei der Thermolyse von *O*-tert.-Butylperoxycarbonyl-

R	R'	Peroxid		Oxim		tert.-Butylalkohol		Aceton	
		(mg/ccm)	(Mol/l)	(mg/ccm)	(Mol-%)	(mg/ccm)	(Mol-%)	(mg/ccm)	(Mol-%)
CH ₃	CH ₃	46.6	0.221	5.09	31.80	8.54	52.4	0.31	2.44
		46.6	0.221	3.94	22.02	9.50	58.3	0.26	2.04
CH ₃	C ₆ H ₅	60.5	0.233	8.32	26.50	11.20	58.7	0.27	2.00
		60.5	0.233	7.04	22.40	9.52	49.1	0.24	1.70
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	66.8	0.214	10.75	25.50	9.44	59.7	0.23	1.86
		66.8	0.214	12.70	30.16	8.78	55.2	0.28	2.26

2,3-Diphenyl-butan war unter den Produkten nicht nachweisbar. In der Thermolyselösung von **3c** wurden gaschromatographisch 50–55% *O*-[1-Phenyl-äthyl]-benzophenonoxim (**4**, R=R'=C₆H₅) bestimmt. Durch Kugelrohrdestillation bei 160°/0.1 Torr isolierte man ein Öl, das an Al₂O₃ säulenchromatographisch mit Benzol gereinigt wurde (GC 97% rein) und langsam kristallisierte, Schmp. 79–81°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$ (301.0) Ber. C 83.7 H 6.32 N 4.65 Gef. C 84.8 H 6.81 N 4.40

Massenspektrum: *m/e* 301 M⁺; 210 (100) (C₆H₅)₂C=NOCH₃; 182 (83) (C₆H₅)₂CNH₂; 105 (100) C₆H₅CHCH₃; 91 (75) C₇H₇; 77 (46) C₆H₅; 51 (42) C₄H₃.

NMR (CCl₄): m τ 2.75; q 5.06; d 8.58.

UV (n-Hexan): λ_{max} 260 nm (ε = 11100).