

Organische Peroxide, XIX<sup>1)</sup>**Zur Frage der Stabilität und Reaktivität von Kohlenstoffradikalen<sup>2,3)</sup>**Klaus Herwig<sup>\*)</sup>, Peter Lorenz und Christoph Rüchardt<sup>\*\*)</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orleänsring 23

Eingegangen am 9. Oktober 1974

Aryl-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Polycycloalkyl- und Benzyl-Radikale wurden aus Persäureestern 1 oder (Arylazo)triphenylmethan durch Thermolyse in  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$  erzeugt; ihre Selektivität bei der konkurrierenden Halogenübertragung von  $\text{BrCCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  wurde durch gaschromatographische Produktanalyse bestimmt. Die Konkurrenzkonstanten  $r$  sinken in der Reihe Benzyl- > Alkyl- > Aryl- > Brückenkopf-Radikal, wofür das Selektivitätsprinzip<sup>10)</sup> verantwortlich gemacht wird. Sterische und polare Effekte beeinflussen die Konkurrenzkonstanten ebenfalls deutlich. Es besteht keine einfache Beziehung zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Radikale aus den Perestern und ihrer Selektivität. — Der Anteil an Käfigrekombination bei der Thermolyse von Cycloalkanpercarbonsäureestern mit 5–12 Ringgliedern sinkt parallel mit zunehmender Masse der beteiligten Radikale.

Organic Peroxides, XIX<sup>1)</sup>**Relations between Stability and Selectivity of Carbon Radicals<sup>2,3)</sup>**

Aryl, alkyl, cycloalkyl, polycycloalkyl, and benzyl radicals were generated by thermolysis of peresters 1 or (arylazo)triphenylmethanes in  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$ . The selectivity of the competing halogen transfer from  $\text{BrCCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  was determined by gaschromatography of the products. The selectivity relationship<sup>10)</sup> is made responsible for the decreasing of the competition constants  $r$  in the series benzyl > alkyl > aryl > bridgehead radicals. In addition steric and polar effects determine the size of the competition constants. No relationship is recognized between the rate of radical production from peresters 1 and their selectivity. — The yields of cage recombination product in the thermolysis of *tert*-butyl cycloalkanepercarboxylates ( $n = 5-12$ ) in  $\text{CCl}_4$  decrease regularly with increasing mass of the cycloalkyl radicals.

<sup>\*)</sup> Verstorben am 2. Januar 1973.

<sup>\*\*)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: J. Bonnekessel und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 2890 (1973).

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation K. Herwig, Univ. Münster 1971, und der Dissertation P. Lorenz, Univ. Münster 1970.

<sup>3)</sup> Teilweise vorveröffentlicht: <sup>3a)</sup> Ch. Rüchardt, K. Herwig und S. Eichler, Tetrahedron Lett. 1969, 421. — <sup>3b)</sup> Ch. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970). — <sup>3c)</sup> Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Bd. 4, S. 223, Butterworths, London 1971.

Seit Gomberg der Nachweis des Triphenylmethyl-Radikals durch seine Farbe und durch Abfangreaktionen mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid gelungen war<sup>4)</sup>, werden Radikale nach ihrer unterschiedlichen Stabilität klassifiziert und werden die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie in Verbindung mit diesem Begriff diskutiert. Es wird dabei jedoch meist nicht zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität unterschieden, da keine einfache Meßgröße bekannt ist, die dem qualitativ nützlichen Begriff der „Radikalstabilität“ gerecht wird. Die berechneten Delokalisierungsenergien konjugierter Radikale oder die ESR-spektroskopisch bestimmbare Spindichteverteilung gestatten zwar Aussagen über die Mesomerie dieser Radikale und damit über ihre relative thermodynamische Stabilität. Diese Kriterien lassen sich aber auf nicht konjugierte Alkyl-Radikale und  $\sigma$ -Radikale, die an vielen Radikalreaktionen beteiligt sind, nur schwer und meist nicht eindeutig übertragen.

Die häufig aufgestellte Hypothese, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen, sei es beim Initiatorzerfall oder im Zuge radikalischer Kettenreaktionen, um so größer ist, je stabiler das entstehende Radikal ist<sup>5)</sup>, ist eine nicht generell gültige Vereinfachung<sup>3b,c)</sup>. Insbesondere liegen die Übergangszustände vieler Radikalbildungsreaktionen, wie z. B. die exothermer radikalischer Kettenschritte, früh auf der Reaktionskoordinate, d. h. sie ähneln in ihrer Geometrie nicht den entstehenden Radikalen, sondern den Grundzuständen der Reaktionen<sup>3b,c)</sup>; zum anderen wird die Geschwindigkeit der Radikalbildung meist durch zusätzliche Faktoren wie polare Effekte im Übergangszustand der Radikalbildung<sup>3b,6)</sup>, Grundzustandseffekte<sup>3b,c)</sup> und sterische Effekte verschiedener Art<sup>3b,c,7)</sup> beeinflusst. Die Beobachtung, daß die Reaktivitätsreihen verschiedener Radikalbildungsreaktionen einander häufig ähnlich sind<sup>6a,8)</sup>, ist also nicht durch eine universelle Stabilitätsreihe der beteiligten Radikale begründet, sondern durch die ähnliche Wirkung verschiedener, die Triebkraft der Reaktionen beeinflussender Effekte. Selbst die Bindungsdissoziationsenergien werden nicht ausschließlich durch die Stabilität der beim Bindungsbruch entstehenden Radikale bestimmt<sup>3a,b,9)</sup>.

<sup>4)</sup> M. Gomberg, Ber. Deut. Chem. Ges. 33, 3150 (1900); J. Amer. Chem. Soc. 22, 757 (1900); J. M. McBride, Tetrahedron 30, 2022 (1974).

<sup>5)</sup> Diese Aussage ist in der Polanyi-Evans-Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie enthalten. M. G. Evans und M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 34, 11 (1938); J. A. Kerr, Chem. Rev. 66, 465 (1966).

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. S. Davidson, Quart. Rev. 1967, 249. — <sup>6b)</sup> A. A. Zavitsas und J. A. Pinto, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7390 (1972), und zit. Lit. — <sup>6c)</sup> W. A. Pryor, W. H. Davis und J. P. Stanley, ebenda 95, 4754 (1973). — <sup>6d)</sup> J. A. Howard und J. H. B. Chenier, ebenda 95, 3054 (1973). — <sup>6e)</sup> R. C. Neumann und R. P. Pankratz, ebenda 95, 8372 (1973). — <sup>6f)</sup> J. P. Engstrom und J. C. Du Bose, J. Org. Chem. 38, 3817 (1973). — <sup>6g)</sup> D. D. Tanner, R. J. Arhart, E. V. Blackburn, N. C. Das und N. Wada, J. Amer. Chem. Soc. 96, 829 (1974). — <sup>6h)</sup> Ch. Rüdhardt und R. Pantke, Chem. Ber. 106, 2542 (1973), und zit. Lit.

<sup>7)</sup> J. Bonnekessel und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. 106, 2890 (1973), und zit. Lit.; H.-D. Beckhaus und Ch. Rüdhardt, Tetrahedron Lett. 1973, 1971; W. Duismann und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973); Tetrahedron Lett. 1974, 4517.

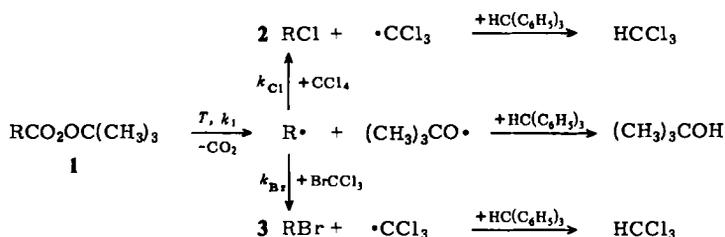
<sup>8)</sup> Übersicht bei G. A. Russell in J. K. Kochi, Free Radicals, 1. Aufl., Bd. 1, S. 275, J. Wiley, New York, N. Y. 1973.

<sup>9)</sup> K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516, 1537 (1974).

Eine unabhängige Methode, um Aussagen über die relative Stabilität kurzlebiger Zwischenstufen zu erhalten, basiert auf dem Selektivitätsprinzip<sup>10)</sup>, das ebenfalls aus der Polanyi-Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionswärme<sup>11)</sup> abgeleitet werden kann.

Bietet man einer kurzlebigen Zwischenstufe zwei Reaktionspartner an, so wird sie zwischen diesen umso selektiver auswählen, je tiefer die Energiemulde ist, in der sie sich selbst befindet. Die Größe der Konkurrenzkonstante  $r$  ist ein Maß für die Auswahlfähigkeit, die Selektivität der Zwischenstufe. Energiereiche Zwischenstufen reagieren wenig selektiv, im Extremfall bei jedem Stoß mit dem Reaktionspartner, also diffusionskontrolliert<sup>12)</sup>. Substituenten können reaktive Zwischenstufen stabilisieren oder destabilisieren und damit ihre Selektivität beeinflussen, was sich in den Konkurrenzkonstanten offenbart<sup>10)</sup>. Es ist jedoch zu vermuten, daß auch die Selektivität reaktiver Zwischenstufen nicht ausschließlich durch ihre thermodynamische Stabilität bestimmt wird, sondern daß andere Einflüsse wie polare und sterische Effekte mitbestimmend sein können.

Dieses Prinzip ist zur Ermittlung der relativen Selektivität von Kohlenstoff-Radikalen noch nicht in breitem Rahmen angewendet worden<sup>13)</sup>. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein für Alkyl- und Aryl-Radikale geeignetes Konkurrenzsystem zu suchen und Konkurrenzkonstanten einer Reihe von Kohlenstoff-Radikalen unter möglichst gleichen Bedingungen zu bestimmen. Dabei sollte geklärt werden, ob die Konkurrenzkonstanten einer sinnvollen Reihe der „Stabilität“ der Radikale entsprechen und ob andere Faktoren wie polare und sterische Effekte die Konkurrenzkonstanten beeinflussen. Schließlich sollte geprüft werden, ob eine Beziehung zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen und ihrer Selektivität besteht.



<sup>10)</sup> L. M. Stock und H. C. Brown in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 35, Academic Press, London 1963; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82**, 783 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 751 (1970); C. D. Ritchie und H. Fleischhauer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3481 (1972); J. M. Harris, D. C. Clark, A. Becker und J. F. Fagan, ebenda **96**, 4478 (1974); J. M. Harris, A. Becker, J. F. Fagan und F. A. Walden, ebenda **96**, 4484 (1974); J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 164, 394, 526, McGraw Hill, New York, N. Y. 1968; P. G. Webb und J. A. Kampmeier, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3730 (1971); E. H. White, R. H. McGirk, C. A. Aufdermarsh, H. P. Tiwari und M. J. Todd, ebenda **95**, 8107 (1973); T. J. Gilbert und C. D. Johnson, ebenda **96**, 5846 (1974).

<sup>11)</sup> S. bei M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 248, McGraw-Hill, New York 1969.

<sup>12)</sup> S. bei J. H. Ridd, *Accounts Chem. Res.* **4**, 248 (1971).

<sup>13)</sup> S. z. B. D. H. Hey und J. Peters, *J. Chem. Soc.* **1960**, 79; D. H. Hey und R. Tewfik, ebenda **1965**, 2402; J. I. G. Cadogan, D. H. Hey und P. G. Hibbert, ebenda **1965**, 3939, 3950; D. F. DeTar und D. V. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5839 (1960); A. A. Zavitsas und S. Ehrenson, ebenda **87**, 2841 (1965).

Zur Erzeugung der Kohlenstoff-Radikale bedienen wir uns meist der Thermolyse von Persäureestern 1. Als konkurrierende Reaktionspartner wählten wir  $\text{CCl}_4$  und  $\text{BrCCl}_3$ , da die dabei gebildeten Chloride 2 und Bromide 3 meist gaschromatographisch gut zu bestimmen waren.

Tetrachlorkohlenstoff diente als Solvens, Bromtrichlormethan wurde in mindestens 10 molarem Überschuß gegenüber 1 verwendet. Die Konzentration beider Abfangreagenzien blieb daher während der Reaktion in 1. Näherung konstant, wodurch sich das Reaktionssystem in die Konkurrenz zweier Reaktionen pseudo-1.-Ordnung vereinfacht. Die Konkurrenzkonstante  $r = k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  läßt sich daher wie folgt ermitteln. Es gilt

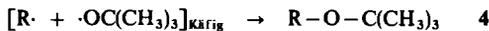
$$\frac{d[\text{RBr}]}{d[\text{RCl}]} = \frac{[\text{RBr}]_e}{[\text{RCl}]_e} = \frac{k_{\text{Br}}[\text{BrCCl}_3]}{k_{\text{Cl}}[\text{CCl}_4]}$$

$$\text{und } r = \frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}} = \frac{[\text{RBr}]_e [\text{CCl}_4]}{[\text{RCl}]_e [\text{BrCCl}_3]}$$

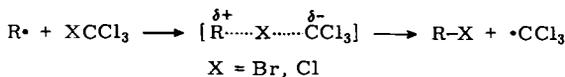
wobei  $[\text{RBr}]_e/[\text{RCl}]_e$  das molare Ausbeuteverhältnis der beiden Halogenide 2 und 3 am Ende der Reaktion ist.

Die Reaktionen wurden im abgeschlossenen Rohr unter Stickstoff durchgeführt. Da Polyhalogenmethane in Anwesenheit eines Peroxid-Initiators als Chlorierungsmittel wirken<sup>14)</sup>, wodurch das Ausbeuteverhältnis 3/2 durch Zweitchlorierung verfälscht wird, setzte man 5 mol Triphenylmethan pro mol 1 zu. Dieser Inhibitor fängt die störenden kettenträgenden *tert*-Butoxy- und Trichlormethyl-Radikale rasch ab. Die Kohlenstoff-Radikale R· reagieren aber schneller mit den im Überschuß vorhandenen Polyhalogenmethanen.

Außerdem wurde in jedem Beispiel geprüft, ob Bromtrichlormethan auf das Radikal ausschließlich Brom oder teilweise auch Chlor überträgt. Hierzu führte man entsprechende Versuche durch, in denen  $\text{CCl}_4$  durch Benzol ersetzt wurde. Falls man dabei auch Chlorübertragung fand, wurde die Konkurrenzkonstante hierfür korrigiert. In Blindversuchen wurde außerdem die Stabilität der Halogenide 2 und 3 unter den Reaktionsbedingungen geprüft. Nur bei wenigen Beispielen mußte eine Korrektur für den Eigenzerfall eingeführt werden. Bei den Cycloalkyl-Radikalen wurde neben 2 und 3 auch die Ausbeute der durch Primärrekombination im Solvenskäfig gebildeten *tert*-Butyläther 4 bestimmt.



Das gewählte Konkurrenzsystem bietet noch verschiedene Vorteile für die geplante Untersuchung. Einmal unterscheiden sich die Kohlenstoff-Halogen-Bindungsenergien in Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{C}-\text{Cl} = 72.9 \text{ kcal/mol}$ )<sup>9)</sup> und in Bromtrichlormethan ( $\text{C}-\text{Br} = 54.7 \text{ kcal/mol}$ )<sup>9)</sup> so stark, daß mit großen Konkurrenzkonstanten und daher auch mit einer großen Selektivitätsskala für die verschiedenen Radikale zu rechnen war. Außerdem gewährleistet der exotherme Verlauf der Halogenübertragung auf die meisten Alkyl- und Aryl-Radikale die notwendige kinetische Produktkontrolle. Schließlich tritt bei beiden Halogenübertragungsreaktionen dieselbe austretende Gruppe, das  $\text{CCl}_3$ -Radikal, auf. Polare Effekte im Übergangszustand<sup>6)</sup>



<sup>14)</sup> S. z. B. E. S. Huyser, Free Radical Chain Reactions, 1. Aufl., S. 126, Wiley-Interscience, New York N. Y. 1969.

sollten daher bei beiden Halogenübertragungsreaktionen ähnlich, wenn nicht sogar identisch sein und keinen nennenswerten Einfluß auf die Konkurrenzkonstanten haben.

Tab. 1 gibt eine Übersicht der jeweils aus ca. zehn Einzelversuchen mit unterschiedlicher Abfängerkonzentration ermittelten Konkurrenzkonstanten.

Tab. 1. Zerfallskonstanten  $k_1$  der Perester  $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$  **1** und Konkurrenzkonstanten  $r = k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  der Halogenübertragung von  $\text{BrCCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  auf die Radikale  $\text{R}\cdot$ <sup>a)</sup>

Vers. Nr.	R	$10^6 \cdot k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	T (°C)	Ausb. <sup>b)</sup> RCl + RBr (%)	T (°C)	r
1	$\text{C}_6\text{H}_5$	$0.388^{15)}$	80	58–85	130	144
2	$\text{C}_6\text{H}_5$			57–62	120	157
3	$\text{C}_6\text{H}_5$			30–55	112	165
4	$\text{C}_6\text{H}_5$			–	80	$234^{e)}$
5	$\text{C}_6\text{H}_5$			70–84	80	$257^{d)}$
6	$\text{C}_6\text{H}_5$			61–72	70	$305^{d)}$
7	$4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$			59–73	130	131
8	$4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$0.675^{15)}$	80	33–99	130	150
9	$4\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$			26–59	130	150
10	$4\text{-F-C}_6\text{H}_4$			29–54	130	123
11	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	$0.199^{15)}$	80	28–54	130	124
12	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$			40–75	80	$220^{e)}$
13	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$			25–44	68	$270^{e)}$
14	$4\text{-NC-C}_6\text{H}_4$			19–68	130	123
15	$2\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$			31–51	130	81
16	$2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$			29–87	130	128
17	$2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$			51–84	123	87
18	$2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$			58–90	111	104
19	$2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$			28–79	100	139
20	$2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$	$2.65^{16)}$	80	–	130	$75^{e)}$
21	$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$			41–81	130	86
22	$1\text{-C}_{10}\text{H}_7$			40–63	130	103
23	$2\text{-C}_{10}\text{H}_7$			39–65	130	107
24	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	$[1.21]^{17)}$	80	45–56	130	678
25	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$			21–48	117	722
26	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$			24–37	98	835
27	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$	$[17.6]^{18)}$		25–66	130	580
28	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$			43–74	117	655
29	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$			43–61	100	761
30	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$			63–71	93	805
31	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-}$			30–65	130	520
32	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-}$			33–57	116	650
33	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-}$			21–48	101	890
34	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$105^{19)}$	80	49–80	81	$1700^{f)}$
35	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$84^{19)}$	80	16–52	81	$1500^{f)}$
36	$4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$237^{19)}$	80	14–61	82	$1870^{f)}$
37	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	$42^{20)}$	110	23–43	110	278
38	$c\text{-C}_4\text{H}_7$	$161^{20)}$	110	17–23	110	573
39	$c\text{-C}_5\text{H}_9$	$323^{20)}$	110	45–52	110	662
40	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$690^{20)}$	110	30–92	110	566
41	$c\text{-C}_7\text{H}_{13}$	$1565^{20)}$	110	44–76	110	407
42	$c\text{-C}_8\text{H}_{15}$	$2945^{20)}$	110	44–90	110	451
43	$c\text{-C}_9\text{H}_{17}$	$2771^{20)}$	110	47–73	110	442
44	$c\text{-C}_{10}\text{H}_{19}$	$2250^{20)}$	110	45–92	110	505
45	$c\text{-C}_{11}\text{H}_{21}$	$1910^{20)}$	110	49–61	110	568
46	$c\text{-C}_{12}\text{H}_{23}$	$1325^{20)}$	110	42–67	110	583

Tab. 1 (Fortsetzung)

Vers. Nr.	R	$10^6 \cdot k_1$ ( $s^{-1}$ )	T (°C)	Ausb. <sup>b)</sup> RCl + RBr (%)	T (°C)	r
47	2-Norbornyl-	679 <sup>21)</sup>	111	60–90	110	650 <sup>a)</sup>
48	7-Norbornyl-	80	110	31–46	130	170
49	2-Bicyclo[2.2.2]octyl-	860	110	<sup>b)</sup>	130	310 <sup>c)</sup>
50	2-Bicyclo[2.2.2]octyl-			<sup>b)</sup>	110	500 <sup>i)</sup>
51	2-Bicyclo[2.2.2]octyl-			<sup>b)</sup>	100	630 <sup>i)</sup>
52	2-Bicyclo[2.2.2]octyl-			<sup>b)</sup>	92	810 <sup>i)</sup>
53	3-Homoadamantyl-	≈ 4500 <sup>23)</sup>	80	37–76	80	100
54	1-Adamantyl-	735 <sup>24)</sup>	80	<sup>b)</sup>	90	24
55	1-Adamantyl-			48–71	80	29
56	1-Adamantyl-			<sup>b)</sup>	62	25
57	1-Bicyclo[2.2.2]octyl-	51 <sup>24)</sup>	80	40–66	80	59
58	1-Bicyclo[3.2.1]octyl-	25.7	80	<sup>b)</sup>	112	52
59	1-Bicyclo[3.2.1]octyl-			<sup>b)</sup>	92	54
60	1-Bicyclo[3.2.1]octyl-			17–51	80	56
61	1-Twistyl-	48	80	16–54	80	26
62	1-Norbornyl-	0.78 <sup>24)</sup>	80	31–61	130	47
63	9-Triptycyl-	0.3	80	34–86	130	32
64	4-Homocubyl <sup>k)</sup>	3.1	80	30–60	130	75

<sup>a)</sup> Durch Thermolyse von 1 erzeugt, wenn nicht anders vermerkt.

<sup>b)</sup> Extremwerte aus 10–12 bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführten Versuchen.

<sup>c)</sup> Aus der Temperaturabhängigkeit von r extrapoliert.

<sup>d)</sup> Die Phenyl-Radikale wurden durch Thermolyse von (Phenylazo)triphenylmethan erzeugt.

<sup>e)</sup> Die p-Chlorphenyl-Radikale wurden durch Thermolyse von (p-Chlorphenylazo)triphenylmethan erzeugt.

<sup>f)</sup> ± 15% Fehler, wegen teilweiser Zersetzung der substituierten Benzylhalogenide im Blindversuch.

<sup>g)</sup> Nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren wurde r = 163–190 bei 125°C bestimmt. Unveröffentlichte Versuche von Dr. B. Giese, bei denen die Radikale auf anderem Wege<sup>14a)</sup> zwischen 0 und 70°C erzeugt wurden und die GC-Analyse ohne Einengen der Reaktionslösung direkt vorgenommen wurde, führten zu dem angegebenen zuverlässigeren Wert. r des Cyclohexyl-Radikals wurde nach diesem Verfahren dupliziert. Die 2-exo- und 2-endo-Norbornylhalogenide waren in der GC nicht auffrennbar. Das exo/endo-Produktverhältnis ist ca. 40<sup>22)</sup>.

<sup>h)</sup> Nicht bestimmt.

<sup>i)</sup> Da keine Vergleichsproben der 2-Bicyclo[2.2.2]octylhalogenide verfügbar waren, wurde in der GC ein empirischer Flächenfaktor  $F(\text{RBr}) : F(\text{RCl}) = 1.3$  verwendet.

<sup>k)</sup>



<sup>14a)</sup> B. Giese, S. Gantert und A. Schulz, Tetrahedron Lett. 1974, 3583.

<sup>15)</sup> A. T. Blomquist und I. A. Berstein, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5546 (1951).

<sup>16)</sup> W. G. Bentrude und J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1561 (1962).

<sup>17)</sup> Zerfallskonstante des Percaprinssäure-tert-butylesters: M. Trachtmann und J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4828 (1962).

<sup>18)</sup> Zerfallskonstante des Perisobuttersäure-tert-butylesters: P. D. Bartlett und L. Gortler, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1864 (1963).

<sup>19)</sup> P. D. Bartlett und Ch. Rüdhardt, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1756 (1960).

<sup>20)</sup> P. Lorenz, Ch. Rüdhardt und E. Schacht, Chem. Ber. 104, 3429 (1971).

<sup>21)</sup> P. D. Bartlett und J. M. McBride, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1727 (1965). Zerfallskonstante des 2-exo-Norbornanpercarbonsäure-tert-butylesters.

<sup>22)</sup> P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt und R. Helgeson, Accounts Chem. Res. 3, 177 (1970).

<sup>23)</sup> Dissertation V. Golzke, Univ. Freiburg i. Br., in Vorbereitung.

<sup>24)</sup> L. B. Humphrey, B. Hodgson und R. E. Pincock, Can. J. Chem. 46, 3099 (1968).

## Diskussion der Konkurrenzkonstanten $r$

### Selektivität der Aryl-Radikale

Um zu prüfen, ob Brombenzol (3,  $R = C_6H_5$ ) und Chlorbenzol (2,  $R = C_6H_5$ ) ausschließlich durch Halogenübertragung von  $BrCCl_3$  und  $CCl_4$  auf das Phenyl-Radikal entstehen und nicht etwa durch *Hunsdiecker-Reaktion*<sup>25)</sup> unter Beteiligung von Acylhypohalogeniten als Halogendonator, wurden Phenyl- und *p*-Chlorphenyl-Radikale nicht nur aus den Perestern 1 (Versuch 1–3 und 11), sondern auch aus (Phenylazo)- oder (*p*-Chlorphenylazo)triphenylmethan (Versuch 5, 6, 12, 13) erzeugt. Die Auftragung der Konkurrenzkonstanten in der Abb. als *Arrhenius*-Diagramm zeigt, daß  $r$  unabhängig vom Generator des Aryl-Radikals ist.

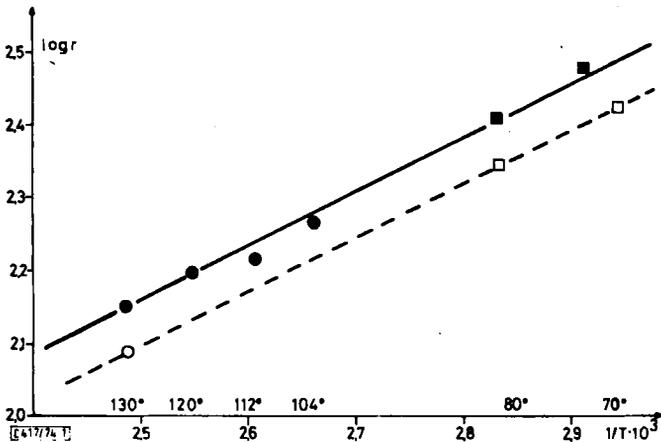


Abb. Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten  $r$  des Phenyl- (volle Punkte) und *p*-Chlorphenyl-Radikals (offene Punkte)  
 □, ■ Aryl-Radikal aus (Arylazo)triphenylmethan  
 ○, ● Aryl-Radikal aus Perester 1 ( $R = \text{Aryl}$ )

Aus Dibenzylperoxid bei 80°C erzeugte Phenyl-Radikale<sup>26)</sup> reagierten im gleichen Konkurrenzsystem mit der Konkurrenzkonstanten  $r = 244$  bzw. 217 in guter Übereinstimmung mit dem Wert in Tab. 1 (Versuch 4 und 5).

Auffallend ist der geringe Einfluß der *p*-Substitution auf die Selektivität des Phenyl-Radikals. Die Konkurrenzkonstanten bei 130°C steigen von 123 (*p*-Cyanphenyl, Versuch 14) bis auf 150 (*p*-Tolyl, Versuch 8) nur geringfügig an. Die Werte passen sich gut einer *Hammitt-σ<sub>p</sub>*-Beziehung mit  $\rho = -0.1$  an. Elektronegativ substituierte Radikale greifen also etwas stärker bevorzugt am elektropositiveren Brom in  $BrCCl_3$  als am elektronegativeren Chlor in  $CCl_4$  an. Die Vermutung, daß die Konkurrenzkonstanten in diesem System durch polare Effekte nur geringfügig beeinflußt werden, hat sich bestätigt<sup>27)</sup>. Eine merklich größere, wenn auch immer noch mäßige Veränderung der Konkurrenzkonstanten bewir-

<sup>25)</sup> K. Herwig und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 105, 363 (1972).

<sup>26)</sup> E. S. Huyser und R. H. S. Wang, J. Org. Chem. 33, 3901 (1968).

<sup>27)</sup> S. a. W. A. Pryor, J. T. Echols und K. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1189 (1966), für den Substituenteneffekt in anderen Konkurrenzsystemen.

ken *o*-Alkylsubstituenten (Versuch 15, 20, 21). Wir nehmen an, daß die kleineren Konkurrenzkonstanten  $r$  dieser Radikale auf eine sterische Behinderung der Bromübertragung im Vergleich zur Chlorübertragung zurückzuführen sind. Die Raumerfüllung der gebundenen Halogene soll sich zwar nach den  $E_s$ -<sup>28)</sup> und den  $A$ -Werten<sup>29)</sup> nur wenig unterscheiden<sup>30)</sup>. Das Absinken der Konkurrenzkonstanten in der Reihe

	Phenyl >	<i>o</i> -Chlorphenyl >	<i>o</i> -Tolyl >	<i>o</i> - <i>tert</i> -Butylphenyl
$r(130^\circ\text{C})$	144	128	81	75

ist zwar qualitativ<sup>28-29)</sup> mit dieser Deutung vereinbar. Erstaunlich ist aber der kleine Unterschied in den Konkurrenzkonstanten der beiden *o*-alkylsubstituierten Phenyl-Radikale und der Befund, daß ein zweiter *o*-Substituent im Mesityl-Radikal (Versuch 21) keine weitere Erniedrigung von  $r$  bewirkt. Vielleicht spielt es dabei eine Rolle, daß die Übergangszustände dieser exotherm verlaufenden Halogenübertragungsreaktionen früh auf der Reaktionskoordinate liegen, d. h. daß die neuen C-Halogen-Bindungen im Übergangszustand noch sehr lang sind. Auch die Selektivität der beiden Naphthyl-Radikale ist unerwartet klein (Versuch 22, 23). Eine genauere Analyse dieser Konkurrenzkonstanten müßte die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten von Chlor und Brom sowie die verschiedene Wärmetönung der Chlor- und Bromübertragung und damit die unterschiedlichen Bindungsabstände in den Übergangszuständen der Halogenübertragungen berücksichtigen und erscheint derzeit aussichtslos.

#### Selektivität der Alkyl- und Cycloalkyl-Radikale

Alkyl-, die meisten Cycloalkyl- und Benzyl-Radikale reagieren bei der konkurrierenden Halogenübertragung auffallend selektiver als Aryl-Radikale (s. Versuch 24-52). Dies stimmt mit den qualitativen Vorstellungen über die fallende „Radikalstabilität“ in der Reihe

	Benzyl- >	Alkyl- >	Aryl-Radikal
$r(80^\circ\text{C})$	$\approx 1700$	$\approx 1000$	$\approx 250$

überein und ist sicher im wesentlichen durch das oben erwähnte Selektivitätsprinzip zu deuten. Die fast gleiche Selektivität der substituierten Benzyl-Radikale weist wieder auf die fehlende Wirkung polarer Effekte hin (Versuch 34, 35, 36). Sterische Faktoren beeinflussen die Konkurrenzkonstanten der Alkyl-Radikale jedoch deutlich. So ist die geringere Selektivität des primären 2,2-Dimethylhexyl-Radikals ( $r = 520$ , Versuch 31) als des *n*-Octyl-Radikals ( $r = 678$ , Versuch 24) kaum anders als durch die bereits erwähnte Behinderung der Bromübertragung durch die beiden  $\beta$ -ständigen Methylgruppen erklärbar. Daher verliert auch die Feststellung, daß das 1-Methylheptyl-Radikal ( $r = 580$ , Versuch 27) weniger selektiv reagiert als das *n*-Octyl-Radikal, obwohl die üblichen Vorstellungen über die „Stabilität“ primärer und sekundärer Alkyl-Radikale<sup>3b, c)</sup> das Gegenteil erwarten ließen, etwas an Dramatik. Eine  $\alpha$ -Methylgruppe dürfte die Konkurrenzkonstante durch ihren sterischen Effekt ebenfalls etwas reduzieren. Trotzdem stellt man fest, daß sich die

<sup>28)</sup> K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 414, J. Wiley, New York, N. Y. 1964;  $E_s(\text{Br}) = -0.27$ ;  $E_s(\text{Cl}) = -0.24$ .

<sup>29)</sup> E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, 1. Aufl., S. 44, Interscience Publ., New York 1965,  $A(\text{Br}) = 0.5$ ;  $A(\text{Cl}) = 0.4$ .

<sup>30)</sup> S. aber B. Nilson, P. Martinson, K. Olsson und R. E. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3190 (1974).

Selektivität primärer und sekundärer Alkyl-Radikale bei der Halogenübertragung kaum unterscheidet, wodurch die Annahme<sup>3b,c)</sup>, daß sich Radikalzentren an primären und sekundären C-Atomen in ihrer elektronischen Stabilisierung kaum unterscheiden, gestützt wird. Leider gelang es nicht, einen zuverlässigen Wert für die Konkurrenzkonstante des tert. 1,1-Dimethylhexyl-Radikals zu erhalten, da sich durch Halogenübertragung gebildetes 1,1-Dimethylhexylchlorid und -bromid während der Reaktion bzw. der Gaschromatographie weitgehend zersetzen. Die besten Messungen legen  $r \approx 400$  bei 80°C nahe.

Interessant ist die Abhängigkeit der Selektivität cyclischer Alkyl-Radikale von der Ringgröße (Versuch 37–46). Die kleine Konkurrenzkonstante des Cyclopropyl-Radikals ist sicher durch die starke Winkelspannung des Radikals und den hohen s-Charakter des Orbitals, in dem sich das Einzelelektron befindet<sup>20)</sup>, verursacht. Cyclopropyl-Radikale rücken in ihrer Selektivität<sup>31)</sup> daher dem Bereich aromatischer Radikale näher. Aber auch die anderen Cycloalkyl-Radikale unterscheiden sich relativ stark in ihren Konkurrenzkonstanten, die in allen Beispielen kleiner sind als die des 1-Methylheptyl-Radikals ( $r = 690$  bei 110°C). Vermutlich ist das Radikalzentrum in 1-Methylheptyl-Radikalen weniger sterisch behindert als in Cycloalkyl-Radikalen. Das auffallende Minimum der Konkurrenzkonstanten im Gebiet mittlerer Ringe (Versuch 41–44) ist durch ausnehmend starke sterische Behinderung des Radikalzentrums zu deuten<sup>1,32)</sup> und der besonders hohen Bildungsgeschwindigkeit dieser cyclischen Radikale bei endothermer Radikalbildung gegenüberzustellen<sup>1,3b,c,32)</sup>. Die Unterschiede in den Konkurrenzkonstanten von Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cyclodecyl- und Cyclododecyl-Radikalen gestatten kaum eine detaillierte Interpretation. Wir nehmen an, daß dabei konformative Effekte weniger Bedeutung haben als die allgemeine sterische Abschirmung des Radikalzentrums z. B. durch 1,3-Wechselwirkungen, da der Übergangszustand der Halogenübertragung früh auf der Reaktionskoordinate liegt. So sollten das Cyclobutyl- und Cyclopentyl-Radikal weniger abgeschirmt sein als das Cyclohexyl-Radikal. Die kleinere Selektivität des Cyclobutyl- als des Cyclopentyl-Radikals dürfte durch die größere Winkelspannung und damit höhere Energie des Vierring-Radikals verursacht sein. Die Selektivitäten des 2-Bicyclo[2.2.2]octyl- (Versuch 49) und des 2-Norbornyl-Radikals (Versuch 47) stimmen mit denen des Cyclohexyl- und Cyclopentyl-Radikals so gut überein, daß sie als normal angesehen werden dürfen.

Die geringe Selektivität des 7-Norbornyl-Radikals (Versuch 48) dürfte durch den hohen Energiegehalt dieses Radikals verursacht sein, unabhängig, ob man die Winkelspannung, die Abweichung von der ebenen Geometrie oder die für das C(7)-2p-Orbital fehlende Möglichkeit zur Orbitalwechselwirkung dafür verantwortlich macht<sup>33)</sup>.

#### Selektivität der Brückenkopf-Radikale

Besonders auffallend ist die generell geringe Selektivität der polycyclischen Brückenkopf-Radikale (Versuch 53–64)<sup>25)</sup>. Die erzwungene, nicht ebene Geometrie dieser Radikale<sup>3b,c)</sup> erzeugt hohe Ringspannung. Das Selektivitätsprinzip ist daher für die Sonder-

<sup>31)</sup> S. a. H. M. Walborsky und J. C. Chen, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7573 (1970).

<sup>32)</sup> J. Hinz und Ch. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **765**, 94 (1972); A. C. Cope, M. M. Martin und M. A. McKerrey, Quart. Rev. **20**, 119 (1966).

<sup>33)</sup> R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4860 (1973); P. Bakuzis, J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1434 (1970).

stellung dieser Gruppe von Radikalen verantwortlich zu machen. Schwieriger ist die Diskussion der abgestuften Selektivität innerhalb der Gruppe, die daher nur an wenigen Beispielen geführt werden soll. Das 3-Homoadamantyl-Radikal ist das einzige relativ flexible Brückenkopf-Radikal. Es kann am C-Atom 3 die ebene Geometrie noch erreichen<sup>34,35</sup>, seine Selektivität ist daher unter den Brückenkopf-Radikalen vergleichsweise groß. Das 1-Adamantyl-<sup>36</sup>) und 1-Twistyl-Radikal besitzen vermutlich deshalb die kleinste Selektivität, da die Radikalzentren durch die Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppen besonders stark abgeschirmt werden. Beim Homocubyl-Radikal ist dieser Effekt naturgemäß am geringsten, weshalb trotz der besonders hohen Winkelspannung eine vergleichsweise hohe Selektivität resultiert. Die geringere Selektivität des Triptycyl-Radikals als des 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Radikals kann einerseits durch die Anellierung der drei Phenylreste und deren elektronenanziehende Wirkung gedeutet werden, andererseits können die *o*-Wasserstoffe der Phenylringe auch zu einer verstärkten Abschirmung des Radikalzentrums führen. Schließlich ist es möglich, daß der unterschiedliche *s*-Charakter der Brückenkopf-Radikale die Selektivität beeinflußt. Es zeigt sich nämlich, daß in der Reihe 1-Adamantyl, Triptycyl, 1-Norbornyl und Homocubyl einerseits die Konkurrenzkonstanten ansteigen, andererseits auch die <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten der Brückenkopfwasserstoffe ansteigen<sup>2,37</sup>), die wieder in linearer Beziehung zum *s*-Charakter der jeweiligen Bindung stehen. Je höher der *s*-Charakter des Brückenkopforbitals, um so höher ist die Elektronegativität und um so stärker bevorzugt ist die Übertragung des elektropositiveren Broms (vgl. auch die geringe Selektivität der Aryl- und Cyclopropyl-Radikale).

### Stabilität und Selektivität

Die Konkurrenzkonstanten der Tab. 1 führen zu einer Einteilung der Radikale in 3 Gruppen, die sehr selektiven Alkyl-, Benzyl- und Cycloalkyl-Radikale einerseits, die weniger selektiven Aryl- und die sehr unselektiven Brückenkopf-Radikale andererseits. Es fällt auf, daß parallel mit der fallenden Selektivität auch die Temperaturabhängigkeit der drei Gruppen von Konkurrenzkonstanten abnimmt (s. Tab. 2).

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten *r* verschiedener Radikale R

R	$\Delta T$ (°C)	$\Delta r$
2,2-Dimethylhexyl-	130 – 100	385
2-Bicyclo[2.2.2]octyl-	130 – 100	320
1-Methylheptyl-	130 – 100	180
n-Octyl-	130 – 100	160
Phenyl-	130 – 100	80
1-Adamantyl-	90 – 60	0
1-Bicyclo[3.2.1]octyl-	117 – 80	0

<sup>34</sup>) S. A. Godleski, W. D. Graham, T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer und G. Liang, Chem. Ber. **107**, 1257 (1974).

<sup>35</sup>) H. Langhals und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).

<sup>36</sup>) S. P. Mishra und M. C. R. Symons, Tetrahedron Lett. **1973**, 2267; I. Tabushi, S. Kojo und Z. Yoshida, ebenda **1973**, 2329; W. H. Chick und S. H. Ong, Chem. Commun. **1969**, 216.

<sup>37</sup>) P. E. Eaton und T. W. Cole, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 962 (1964); K. Mislow, Tetrahedron Lett. **1964**, 1415; K. Pori, R. Muneyuki und H. Tanida, Can. J. Chem. **41**, 3142 (1963); D. B. Smith und W. A. Shoulders, J. Phys. Chem. **1969**, 2022 (1965).

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $r$  berechnet sich für das Phenyl-Radikal ein Unterschied der freien Aktivierungsenergie der Brom- bzw. Chlorübertragung von  $\approx 1.7$  kcal/mol und für das *n*-Octyl-Radikal  $\approx 2.2$  kcal/mol. Der Unterschied in der Reaktionsenthalpie der Halogenübertragung beträgt  $\approx 3$  kcal/mol für das Phenyl- und  $\approx 6$  kcal/mol für primäre Alkyl-Radikale. Es besteht also in der Tat eine Beziehung zwischen der für die Konkurrenzkonstanten verantwortlichen Differenz der freien Aktivierungsenergien und der Differenz der Reaktionsenthalpien.

Innerhalb der Gruppe von Alkyl-Radikalen erkennt man, daß die Temperaturabhängigkeit von  $r$  steigt, je stärker das Radikalzentrum sterisch abgeschirmt ist. Dabei verhalten sich die Konkurrenzkonstanten des *n*-Octyl- und 1-Methylheptyl-Radikals sehr ähnlich, was wieder für eine vergleichbare „Stabilität“ der beiden Radikale spricht.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Selektivität von Kohlenstoff-Radikalen zwar in erster Näherung einer durch das Selektivitätsprinzip vorgegebenen Ordnung folgt, daß daneben aber auch sterische und polare Effekte die Konkurrenzkonstanten beeinflussen können. Letztere sind durch die Wahl des in dieser Arbeit verwendeten Konkurrenzsystems bewußt klein gehalten worden. Konkurrenzkonstanten sind demnach ein ebenso zweifelhaftes Maß der „Radikalstabilität“ wie es die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale ist. Dies erkennt man besonders klar an einem Vergleich der diskutierten Konkurrenzkonstanten mit den in Tab. 1 ebenfalls aufgeführten Zerfallskonstanten  $k_1$  der Perester 1. Es ist keineswegs so, daß die Radikale, die aus 1 mit besonders hoher Geschwindigkeit gebildet werden, auch eine besonders hohe Konkurrenzkonstante besitzen. Dies ergibt sich deutlich beim Vergleich von Phenyl- und 2-*tert*-Butylphenyl-Radikal (Versuch 1 und 20), *n*-Octyl- und 1-Methylheptyl-Radikal (Versuch 24 und 27), und besonders klar am Beispiel des 1-Adamantyl-Radikals<sup>36)</sup>, das mit äußerst hoher Geschwindigkeit aus dem Perester gebildet wird<sup>37a)</sup>, aber dennoch die geringste Selektivität in den Folgereaktionen besitzt. Der fehlende Zusammenhang zwischen Perester-Stabilität und Radikal-Selektivität ist nicht durch den Dualismus des einstufigen und zweistufigen Peresterzerfalls<sup>6b)</sup> verursacht, da einige besonders instabile Perester 1 sehr unselektive Radikale bilden (s. z. B. Versuch 27, 41–44, 47, 49, 53–54). Die Zerfallskonstanten der Perester 1 werden nur in geringem Maß von der Stabilität der entstehenden Radikale R bestimmt<sup>37a)</sup> und sind durch sterische Effekte<sup>3c, 7)</sup> sowie besonders stark durch polare Effekte<sup>3b, 6e, f, h)</sup> geprägt. Da im Übergangszustand der Peresterfragmentierung die  $C_a$ -CO-Bindung erst wenig gedehnt ist<sup>3b, c, 20)</sup>, beherrschen Grundzustandseffekte die Reaktivität. Radikalstabilisierende Effekte haben relativ geringen Einfluß auf die Aktivierungsenergie. Die Halogenübertragung von  $BrCCl_3$  und  $CCl_4$  auf Kohlenstoff-Radikale verläuft andererseits stark exotherm, so daß deren Übergangszustand nach dem Hammond-Prinzip<sup>38)</sup> dem Radikal nahesteht. Deshalb beobachtet man keinen einfachen Zusammenhang zwischen  $k_1$  und  $r$  in Tab. 1.

### Käfigeffekt bei der Thermolyse cyclischer Persäureester

Bei der Durchführung der Konkurrenzversuche cyclischer Alkyl-Radikale wurde jeweils auch die Ausbeute an Cycloalkyl-*tert*-butyläther 4 ( $R = \text{Cycloalkyl}$ ) bestimmt (Tab. 3).

<sup>37a)</sup> Die Brückenkopfreaktivität bei der Peresterthermolyse wird mit weiteren Daten in anderem Zusammenhang ausführlicher diskutiert.

<sup>38)</sup> G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).

Tab. 3. Ausbeute an Cycloalkyl-*tert*-butyläther 4 ( $R = [CH_2]_{n-1}CH$ ) bei der Thermolyse cyclischer Percarbonsäureester  $[CH_2]_{n-1}CHCOOC(CH_3)_3$  bei 110 °C in  $CCl_4$ 

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% 4	1.3–2.5	4–7	9–10	8–12	5–8	6–9	5–9	4–8	3–4	2–6

Es fällt auf, daß die Ausbeute an 4 vom Sechsring bis zum Zwölfring kontinuierlich abnimmt. Obwohl der Anteil an Käfigdisproportionierung nicht bestimmt wurde, halten wir dieses Ergebnis als Ausdruck des Käfigeffektes für signifikant, da der Anteil an Disproportionierung bei Radikalen so ähnlicher Struktur nicht sehr verschieden sein sollte<sup>39)</sup>. Bei der Thermolyse der 1-Methyl-1-cycloalkanpercarbonsäureester<sup>20)</sup> erfolgte als Käfigreaktion ausschließlich Disproportionierung. Ihr Ausmaß schwankte zwischen Sechsring und Elfring kaum<sup>20)</sup>. Die Abnahme der Käfigrekombination in Tab. 3 ist nach der von Noyes<sup>40)</sup> durchgeführten Analyse des Käfigeffektes durch die Zunahme der Masse eines der beteiligten Radikale verursacht und kann als einer der überzeugendsten Belege für diesen Masseneffekt<sup>40)</sup> angesehen werden. Schwerere Radikale wandern nach diesem Modell über einen größeren Bereich, ehe sie durch den Reibungswiderstand des Solvens gebremst werden und ihren zur Rekombination führenden „random walk“ beginnen. Wie auch Koenig<sup>40)</sup> feststellte, dominiert dieser Masseneffekt vor dem erwarteten gegenläufigen Einfluß einer Vergrößerung des Radius der beteiligten Radikale.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau S. Rochlitz für experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

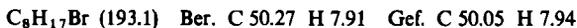
### Synthesen

1. *Darstellung der Perester 1*: Die Carbonsäuren und Säurechloride wurden nach Lit.-Vorschriften dargestellt und gereinigt<sup>2, 20)</sup>. Die Perester wurden analog zu Lit.<sup>20)</sup> bereitet. Die analytischen Daten der bisher noch nicht beschriebenen Vertreter finden sich in Tab. 4. Die Synthesen der Perester aromatischer Carbonsäuren<sup>14, 15)</sup>, der Phenylessigsäuren<sup>18)</sup>, Cycloalkancarbonsäuren<sup>20)</sup>, 2-Norbornancarbonsäuren<sup>21)</sup>, 1-Adamantancarbonsäure<sup>24)</sup>, 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure<sup>24)</sup> und 4-Homocubancarbonsäure<sup>41)</sup> sind in der Literatur beschrieben.

Die Darstellung des (Phenylazo)- und (*p*-Chlorphenylazo)triphenylmethans erfolgte wie beschrieben<sup>42)</sup>.

2. *Darstellung von Alkylbromiden und -chloriden als Vergleichsproben*: Die meisten Verbindungen wurden nach Lit.-Angaben hergestellt oder waren käuflich. Folgende neue Synthesen wurden durchgeführt:

2,2-Dimethylhexylbromid wurde in einer Hunsdiecker-Reaktion<sup>43)</sup> durch einstündiges Erhitzen des Silbersalzes der 2,2-Dimethyl-1-hexancarbonsäure mit Brom in  $CCl_4$  dargestellt und durch Destillation gereinigt. Ausb. 64 %, Sdp. 65–70 °C/12 Torr;  $n_D^{20} = 1.4524$ .



<sup>39)</sup> M. J. Gibian und R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973).

<sup>40)</sup> S. T. Koenig und H. Fischer in l. c.<sup>8)</sup>, S. 157.

<sup>41)</sup> G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und J. R. E. Hoover, J. Org. Chem. 33, 1454 (1968).

<sup>42)</sup> Org. Syn., Coll. Vol. III, 185 (1955).

<sup>43)</sup> R. G. Johnson und R. K. Ingham, Chem. Rev. 56, 219 (1956).

Tab. 4. Physikalische Eigenschaften und Analysen der Percarbonsäureester  $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$  1

R	Schmp./ $n_D^{20}$	$\nu_{\text{CO}}$ <sup>a)</sup> $\text{cm}^{-1}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
4- $\text{FC}_6\text{H}_4$	1.4841	1760	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FO}_3$ (212.2)	Ber. 62.25 6.17 Gef. 64.15 6.58 <sup>b)</sup>
4-NCC $_6\text{H}_4$	28°C	1762	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (219.2)	Ber. 65.74 5.98 Gef. 65.70 5.93
4-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{CC}_6\text{H}_4$	1.4978	1760	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.3)	Ber. 71.97 8.86 Gef. 72.08 8.95
2-ClC $_6\text{H}_4$	1.5133	1765	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ (228.7)	Ber. 57.77 5.73 Gef. 58.04 5.69
2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	1.5012	1763	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.3)	Ber. 71.16 8.53 Gef. 71.19 8.59
1-Naphthyl-	46–47°C	1758	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.3)	Ber. 73.75 6.60 Gef. 73.34 6.60
2-Naphthyl-	1.5492	1755	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.3)	Ber. 73.75 6.60 Gef. 73.05 6.42
n-Octyl-	1.4302	1776	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230.3)	Ber. 67.78 11.38 Gef. 67.47 11.29
1-Methylheptyl-	1.4293	1775	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230.3)	Ber. 67.78 11.38 Gef. 67.98 11.68
2,2-Dimethylhexyl-	1.4336	1771	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230.3)	Ber. 67.78 11.38 Gef. 67.74 11.44
1,1-Dimethylhexyl-	1.4292 <sup>c)</sup>	1765	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230.3)	Ber. 67.78 11.38 Gef. 67.87 11.34
2-Bicyclo[2.2.2]octyl-	1.4679 <sup>c)</sup>	1771	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 68.68 9.74
7-Norbornyl-	18–23°C	1772	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 67.47 9.63
1-Norbornyl-	1.4619	1760	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 68.19 9.43
3-Homoadamantyl-	1.4950	1759	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (266.4)	Ber. 72.14 9.84 Gef. 71.76 9.78
1-Bicyclo[3.2.1]octyl-	1.4707	1761	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 68.72 9.74
1-Twistyl-	1.4895	1760	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252.3)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.76 9.47

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ .

<sup>b)</sup> Ein Spezialrohr zur Verbrennung F-haltiger Verbindungen war nicht verfügbar.

<sup>c)</sup>  $n_D^{25}$ .

2,2-Dimethylhexylchlorid wurde durch einstündiges Erhitzen des Silbersalzes der 2,2-Dimethyl-1-hexancarbonsäure in  $\text{CCl}_4$  unter Durchleiten von Chlor bei Lichtausschluß und übliche Aufarbeitung<sup>43)</sup> erhalten. Ausb. 57%, Sdp. 45–52°C/11 Torr;  $n_D^{20} = 1.4305$ .

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$  (148.7) Ber. C 65.54 H 11.52 Gef. C 65.42 H 11.61

4-Chlorhomocuban wurde aus der Carbonsäure durch Hunsdiecker-Reaktion in der Christol-Firth-Variante<sup>44)</sup> mit 42% Ausb. gaschromatographisch rein gewonnen. Sdp. 65°C/1 Torr. Das IR-Spektrum glich dem des 4-Bromhomocubans.

<sup>44)</sup> S. J. Christol und W. C. Firth, J. Org. Chem. 26, 280 (1961).

**4-Bromhomocuban:** 4-Homocubanpercarbonsäure-*tert*-butylester<sup>41)</sup> wurde in CBr<sub>4</sub> gelöst und 6 h in zugeschmolzenem Rohr unter Stickstoff auf 150°C erhitzt. Durch Destillation erhielt man gaschromatographisch reines 4-Bromhomocuban mit 79% Ausb., Sdp. 59°C/1 Torr.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br (197.1) Ber. C 54.84 H 4.60 Gef. C 54.31 H 4.41

### 3. Darstellung der Cycloalkyl-*tert*-butyläther als Vergleichsproben

a) *Durch Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit tert-Butyl-perbenzoat*<sup>45)</sup>: Eine aus 75 mmol Cycloalkylbromid und 75 mmol Magnesium in 100 ml Äther bereitete Lösung der Grignard-Verbindung wurde unter Stickstoff auf -10°C gekühlt und innerhalb 30 min mit einer Lösung von 70 mmol trockenem und reinem *tert*-Butyl-perbenzoat in 50 ml Äther versetzt. Nach 50 min Rühren wurde mit 100 ml 5proz. Salzsäure hydrolysiert. Die Ätherphase wurde abgetrennt, die wäbr. Phase mehrfach mit Äther extrahiert und der Äther abgedampft. Den Rückstand kochte man 1 h mit 5.5 g KOH in 50 ml Methanol, um restlichen Perester zu zerstören. Anschließend wurde mit Wasser versetzt, erneut mit Äther ausgezogen und durch Destillation aufgearbeitet. Die Ausbeuten, Reinheitskriterien und physikalischen Eigenschaften finden sich in Tab. 5.

b) *Durch Photolyse der Cycloalkanpercarbonsäure-tert-butylester*<sup>20)</sup>: 17 mmol Perester wurden in 130 ml Cyclohexan bei -20°C eingefroren und mit einem Quecksilberhochdruckbrenner S-81-PL-313 der Quarzlampen-GmbH Hanau mehrere Tage bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion wurde anhand der Abnahme der IR-Carbonylbande verfolgt. Anschließend wurde i. Vak. eingengt, überschüss. Perester mit 10 g KOH in 30 ml Methanol verseift und wie oben aufgearbeitet. In allen Fällen war eine Isolierung durch präparative Gaschromatographie (2.5% Silikongummi SE 52 auf Chromosorb A) erforderlich. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5. Die höheren Ausbeuten beim 6- und 9-Ring wurden durch Verwendung einer Quarzapparatur erreicht.

### Kinetische Messungen

1. *Thermolysekonstanten der Persäureester 1:* Die Zerfallskonstanten der Perester 1 wurden in Äthylbenzol wie früher beschrieben<sup>20)</sup> IR-spektroskopisch bestimmt. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 6.

2. *Bestimmung der Konkurrenzkonstanten r:* Benzol wurde durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Neutralwaschen, Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> und Kolonnendestillation gereinigt. BrCCl<sub>3</sub> wurde unter N<sub>2</sub> in einer 75 cm hohen Drehbankkolonne fraktioniert und in einer braunen Flasche aufbewahrt. Es war gaschromatographisch keine Verunreinigung feststellbar. CCl<sub>4</sub> wurde mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, neutral gewaschen, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und in einer 1.5-m-Füllkörperkolonne destilliert. Vor der Verwendung wurde durch eine mit neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllte Säule (Ø 2 cm, Höhe 30 cm) filtriert.

Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten wurden Persäureester 1, Triphenylmethan, BrCCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> ungefähr im Verhältnis 1 : 5 : 10 : 1000 eingewogen und unter Stickstoff in einem abgeschmolzenen Rohr über 10 Halbwertszeiten des Peresters erhitzt. Nach Abdestillieren des CCl<sub>4</sub> in einer kurzen Kolonne wurden die Ausbeuten an Chlorid 2 und Bromid 3 quantitativ gaschromatographisch mit innerer Eichung bestimmt: Fraktometer F20 der Fa. Perkin-Elmer mit FID oder Hitzdrahtdetektor und elektronische Integratoren Varian 476 und 477. Die gepackten Säulen waren mit Tween 80, 15%; Silikonfett DC, 10%; Apiezon, 15%; Silikonöl SE 30, 15% oder Tricresylphosphat, 10% belegt.

Mit jedem Perester wurden 7–12 Versuche mit unterschiedlichem, der Größe der Konkurrenzkonstanten angepaßtem Verhältnis CCl<sub>4</sub>/BrCCl<sub>3</sub> durchgeführt. Um zu prüfen, ob ein Teil des bestimmten Chlorids 2 durch Chlorübertragung von BrCCl<sub>3</sub> entstanden war, wurden Parallelversuche durchgeführt, in denen CCl<sub>4</sub> durch Benzol ersetzt war. Falls bei diesen Versuchen Chlorid 2

<sup>45)</sup> S. O. Lawesson, C. Frisell, D. Z. Denney und D. B. Denney, Tetrahedron 19, 1229 (1963).

Tab. 5. Ausbeuten, Reinheitskriterien und physikalische Eigenschaften der Cycloalkyl-*tert*-butyläther  $[\text{CH}_2]_n - \text{CHOC}(\text{CH}_3)_3$  4

n	Methode	Ausb. in %	Sdp. (°C)/Torr $n_D^{20}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR (Film) $\nu(\text{O}-\text{tBu})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
3 <sup>46)</sup>	3a)	19	76–78/760 1.4088	1012	1384 1358		
4	3a)	43	53–54/75 1.4190	1105	1383 1356	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.2)	Ber. 74.94 12.58 Gef. 74.57 12.34
5	3a)	21	71–72/60 1.4281	1082	1386 1359	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (142.2)	Ber. 75.99 12.76 Gef. 76.20 12.80
6 <sup>45)</sup>	3a)	22 <sup>a)</sup>	69–70/74 1.4362	1069	1385 1358	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.3)	Ber. 76.86 12.90 Gef. 77.20 12.80
7	3a)	21	85–87/10 1.4488	1045	1382 1356	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ (170.3)	Ber. 77.58 13.02 Gef. 77.18 12.80
8	3a)	22	62–63/0.5 1.4526	1055	1385 1356	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ (184.3)	Ber. 78.19 13.13 Gef. 78.02 12.90
9	3b)	68 <sup>b)</sup>	— 1.4575	1042	1385 1359	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ (198.3) <sup>c)</sup>	Ber. 78.72 13.21 Gef. 79.34 12.90
10	3b)	13 <sup>b)</sup>	— 1.4604	1060	1382 1358	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ (212.4) <sup>c)</sup>	Ber. 79.18 13.29 Gef. 79.34 12.41
11	3b)	9	— 1.4641	1062	1381 1356	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ (226.4) <sup>c)</sup>	Ber. 79.57 13.36 Gef. 79.98 13.46
12	3b)	23	— 1.4678	1050	1383 1355	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$ (240.4) <sup>c)</sup>	Ber. 79.93 13.42 Gef. 80.38 13.38

a) 45 % bezogen auf Umsatz nach Methode 3b).

b) Bezogen auf umgesetzten Perester.

c) Massenspektroskopisch bestätigt: Varian-Spektrometer SM-1B.

46) D. T. Longone, *Angew. Chem.* 80, 632 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7, 645 (1968).

Tab. 6. Geschwindigkeit und Aktivierungsparameter der Thermolyse der Persäureester  $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$  1 in Äthylbenzol

R	T (°C)	$10^4 k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)
1,1-Dimethylhexyl-	69.6	1.91	29.0	9
	79.8	5.97 <sup>a)</sup>		
	79.8	6.36		
	90.3	23.06		
2-Bicyclo[2.2.2]octyl-	100.0	2.60	32.5	12
	110.0	8.60		
	110.0	8.70 <sup>a)</sup>		
	120.0	25.5		
7-Bicyclo[2.2.1]heptyl-	121.8	3.10	33.3	9
	129.5	7.60		
	129.5	7.90 <sup>a)</sup>		
	136.4	14.2		
1-Twistyl-	80.0	0.47	31.6	11
	100.2	5.61		
	100.2	5.61 <sup>a)</sup>		
	115.3	29.0		
1-Bicyclo[3.2.1]octyl-	99.6	3.00	31.9	10
	109.6	9.11		
	109.6	9.14 <sup>a)</sup>		
	120.4	30.9		
	130.0	79.4		
9-Triptycyl-	129.5	1.74	34.6	10
	129.5	1.77 <sup>a)</sup>		
	136.2	3.23		
	148.3	12.4		
3-Homocubyl-	110.2	1.79	35.6	17
	120.3	6.40		
	130.2	18.8		
	130.2	18.7		
	130.2	18.7		

<sup>a)</sup> Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor.

gefunden wurde, so bestimmte man das Verhältnis  $\text{RBr}/\text{RCl} = a$ . Diesen Korrekturfaktor  $a$  verwendete man bei den in  $\text{CCl}_4$  durchgeführten Versuchen, um aus der erhaltenen Ausbeute an  $\text{RBr}$  zu berechnen, welcher Anteil des Chlorids  $\text{RCl}$  durch Chlorübertragung von  $\text{BrCCl}_3$  gebildet worden war.

$$\% \text{RCl (aus BrCCl}_3) = \frac{\% \text{RBr}}{a}$$

Die so erhaltenen Werte wurden von der Gesamtausbeute an  $\text{RCl}$  zur Bestimmung von  $r$  abgezogen.

$$\%_0 \text{RCl} = \% \text{RCl (gesamt)} - \% \text{RCl (aus BrCCl}_3)$$

Diese Korrektur hatte nur bei Brückenkopf-Radikalen Bedeutung.

Um zu prüfen, ob die entstandenen Halogenide unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, wurden je zwei Blindversuche durchgeführt, bei denen Vergleichsproben der Halogenide 2 und 3 der gleichen Behandlung unterzogen wurden, wie die Meßproben. Konnten anschließend nurmehr  $x\%$  der Proben analytisch erfaßt werden, so wurden alle Meßwerte mit diesem Faktor  $100/x$  multipliziert. Diese Korrektur hatte nur bei den Benzyl-Radikalen Bedeutung.

Die korrigierten Ausbeuteverhältnisse  $\% \text{RBr}/\% \text{RCl}$  wurden graphisch gegen das eingewogene molare Verhältnis  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  aufgetragen. Die Steigung der erhaltenen Geraden ergab direkt die Konkurrenzkonstanten  $r$ . Einzelheiten sämtlicher Messungen finden sich in Lit.<sup>2)</sup>