

Reaktionen mit tert.-Butoxyradikalen. II

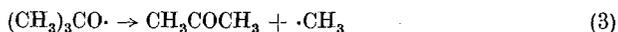
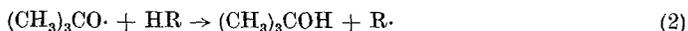
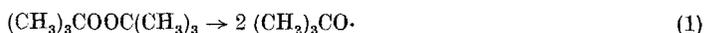
Die Reaktivität aromatischer Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen

VON KLAUS SCHWETLICK UND ULRIKE PIETZSCH

Inhaltsübersicht

Relative Reaktivitäten substituierter Benzole bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale werden bestimmt. Die Reaktionsfähigkeit der untersuchten Aromaten ist mit der von wenig reaktiven Aliphaten vergleichbar. Eine polare Substituentenwirkung ist nicht festzustellen. Im Verhältnis zum Wasserstoff erhöhen alle Substituenten die Reaktivität.

Die bei der thermischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxid (DTBP) in aromatischen Lösungsmitteln entstehenden tert.-Butoxyradikale reagieren einerseits mit dem Lösungsmittel (RH) unter Abspaltung von Wasserstoffatomen aus dem aromatischen Kern und Bildung von tert.-Butanol, andererseits zerfallen sie in Aceton und Methylradikale:



Aus den gebildeten Mengen an tert.-Butanol und Aceton läßt sich nach

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{tert.-Butanol}]}{[\text{Aceton}][\text{RH}]} \quad (4)$$

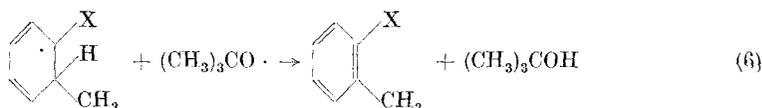
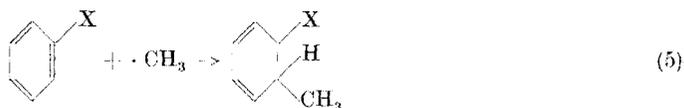
das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (2) und (3) berechnen¹⁾²⁾, das unter gewissen Voraussetzungen als Maß für die Reaktivität von Verbindungen bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale angesehen werden kann³⁾.

¹⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1336 (1948).

²⁾ A. L. WILLIAMS, E. A. OBERRIGHT u. J. W. BROOKS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1190 (1956).

³⁾ K. SCHWETLICK, R. KARL u. J. JENTZSCH, J. prakt. Chem. **22**, 113 (1963).

Möglicherweise erfolgt die H-Abspaltung bei aromatischen Substanzen nicht aus dem intakten Kern, sondern erst nach vorhergegangener Anlage-
rung von Methylradikalen:



Argumente für einen solchen Reaktionsverlauf führten WILEN und ELIEL⁴⁾ an.

Allgemein wird angenommen, daß die CH-Bindungen des aromatischen Kerns gegenüber dem Angriff von tert.-Butoxyradikalen sehr reaktionsträg sind^{2) 5)}. Bisher ist jedoch unseres Wissens nach nur die Reaktivität einer einzigen rein aromatischen Verbindung, nämlich die des Benzols, experimentell bestimmt worden²⁾. Bei unseren Versuchen über die Reaktionsfähigkeit aliphatischer Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen³⁾, bei denen wir Phenylgruppen zur „Blockierung“ von H-Atomen in Verbindungen mit mehreren Arten von CH-Bindungen verwandten, zeigte sich nun, daß aromatische CH-Bindungen offensichtlich leichter durch tert.-Butoxyradikale gespalten werden, als bisher vermutet wird.

Wir bestimmten daher nach den in der 1. Mitteilung dieser Reihe beschriebenen Methoden³⁾ die Reaktivität einer Anzahl substituierter Aromaten, die nur aromatische CH-Bindungen enthielten. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Der von uns für Benzol gefundene Wert für k_2/k_3 (0,022) ist mehr als 10mal höher als der von A. L. WILLIAMS u. a.²⁾ bestimmte (0,0016). Von diesen Autoren wurden jedoch nur 74% des bei der Reaktion entstehenden tert.-Butanols und Acetons analytisch erfaßt, während wir die beiden Produkte quantitativ erhielten. Darüber hinaus kann man aus den von WALLING und METZGER⁶⁾ gemachten Angaben über die Zersetzung von DTBP in Benzol bei 120 °C k_2/k_3 zu 0,041 berechnen, woraus sich unter der Annahme, daß die Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen 3 und 2 etwa 8–10 kcal/Mol beträgt, ein Wert von 0,025 bis 0,028 bei 135 °C ergibt.

Nach der Zersetzung von DTBP in Fluorbenzol, Chlorbenzol, Jodbenzol und Diphenylsulfon konnten in den Reaktionslösungen die entsprechenden

4) S. H. WILEN u. E. L. ELIEL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3309 (1958).

5) G. A. RUSSELL, *J. org. Chemistry* **24**, 300 (1959).

6) C. WALLING u. G. METZGER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5365 (1959).

Tabelle 1
Relative Reaktivitäten aromatischer Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen (135°C)

Verbindung	Analyse- methode ¹⁾	Ausgangsprodukte		Endprodukte		Ausbeute ²⁾ t.-Butanol + Aceton	k ₂ /k ₃	k ₂ /k ₃ pro Phenyl
		Aromat (g)	DTBP (g)	t.-Butanol (g)	Aceton (g)			
Pyridin	IR	36,10	1,900	0,862	0,618	86	0,105	0,105
Jodbenzol	GC, IR	57,2	1,756	0,360	0,837	81	0,085 ³⁾	0,085 ³⁾
Benzonitril	IR	36,42	1,1136	0,402	0,525	95,5	0,071	0,071
Nitrobenzol	IR	40,56	1,2356	0,432	0,537	90	0,070	0,070
Triphenylamin	IR	35,72	1,1002	0,367	0,413	80	0,173	0,058
Fluorbenzol	GC	27,12	0,8484	0,454	0	68	0,050 ³⁾	0,050 ³⁾
Benzophenon	IR	39,47	1,2342	0,369	0,569	88	0,094	0,047
Chlorbenzol	IR	39,45	1,220	0,177	0,696	87	0,045 ³⁾	0,045 ³⁾
Diphenyläther	IR	38,08	1,1820	0,363	0,614	96	0,085	0,043
Diphenyl	IR	36,17	1,1032	0,238	0,635	94,5	0,050	0,025
Brombenzol	GC, IR	48,70	1,5025	0,181	0,970	94	0,02	0,02
Benzol	GC	11,90	0,4016	0,070	0,273	103	0,022	0,018

¹⁾ GC = Gaschromatographie. IR = IR-Spektroskopie. ²⁾ Bezogen auf eingesetztes DTBP = 100. ³⁾ Berechnet auf Grund des Acetonwertes.

Halogenwasserstoffsäuren bzw. Benzolsulfonsäure nachgewiesen werden. Außerdem fanden wir durch gaschromatographische Analyse Isobutylen. Es ist daher sicher, daß ein Teil des gebildeten tert.-Butanols zu Isobutylen dehydratisiert wurde, worauf auch die niedrigen Ausbeuten an Aceton und tert.-Butanol (70—85%) hinweisen. In diesen Fällen wurde daher nicht der analytisch gefundene Wert für die Konzentration des tert.-Butanols zur Berechnung von k_2/k_3 verwendet, sondern der durch Differenzbildung $2[\text{DTBP}] - [\text{Aceton}]$ erhaltene.

Wie Tab. 1 zeigt, erreicht die Reaktivität aromatischer Verbindungen bei H-Atomabspaltungsreaktionen durch tert.-Butoxyradikale die für die weniger reaktionsfähigen aliphatischen Verbindungen bestimmten Werte (vgl. ³⁾) Auch hier besitzt die unsubstituierte Verbindung, das Benzol, die niedrigste Reaktivität. Der Einfluß von Substituenten ist dagegen nicht sehr stark ausgeprägt: alle Werte liegen innerhalb einer Zehnerpotenz. Auch der polare Charakter der einzelnen Substituenten ist nicht für die Größe von k_2/k_3 ausschlaggebend.

Dieser Befund läßt die Vermutung zu, daß entweder die in der ersten Mitteilung dieser Reihe³⁾ genannten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methodik nicht erfüllt sind, z. B. infolge einer Wechselwirkung zwischen tert.-Butoxyradikalen und aromatischem Lösungsmittel (vgl. ⁵⁾), oder daß der Reaktionsverlauf durch Prozesse, wie sie die Gl. (5) und (6) beschreiben, kompliziert wird.

Beschreibung der Versuche

1. Verwendete Produkte

Di-tert.-butylperoxid, s.³⁾

Triphenylamin wurden nach ⁷⁾, Fluorbenzol nach ⁸⁾ und Diphenylsulfon nach ⁹⁾ dargestellt. Die übrigen Lösungsmittel waren im Handel als Reinst- bzw. Reinsubstanzen erhältlich. Sämtliche Produkte wurden auf saure oder basische Verunreinigungen geprüft, getrocknet und über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sie hatten danach die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte bzw. Brechungsindices.

2. Methodik

Gläserne Bombenrohre von etwa 70 ml Fassungsvermögen wurden mit 3proz. Lösungen von DTBP in dem zu untersuchenden Lösungsmittel zur Hälfte gefüllt und zugeschmolzen. Die Rohre erhitzen wir 24 Stunden in einem elektrisch beheizten Glykolbad auf $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Danach wurden sie in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt und geöffnet.

⁷⁾ F. D. HAGER, H. GILMAN u. R. MACCRACKEN, Org. Synthesen, Sammelband I (Asmus), 547 (1937).

⁸⁾ D. T. FLOOD, W. W. HARTMANN u. J. R. BEYERS, Org. Synthesen, Coll. Vol. II, 295 (1943).

⁹⁾ H. BECKURTS u. R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2066 (1878).

Die Reaktionslösungen spülten wir mit Toluol in 100-ml-Kolben, versetzten sie mit 50 bis 60 ml Toluol und destillierten diese Mischungen über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen, deren Vorlage mit wenig Toluol beschickt und mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde. Die Fraktion vom Siedebeginn bis zum Erreichen des Siedepunktes des Toluols wurde abgenommen und zur Aceton- und tert.-Butanol-Bestimmung verwendet.

In den Reaktionslösungen von Benzol und Fluorbenzol bestimmten wir tert.-Butanol und Aceton ohne vorhergehende Destillation.

Bei der IR- und gaschromatographischen Bestimmung von tert.-Butanol und Aceton wurde unter den in der ersten Mitteilung³⁾ genannten Bedingungen gearbeitet.

Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1963.