

Reaktionen mit tert.-Butoxyradikalen. V

Der Deuteriumisotopeneffekt bei der Reaktion von tert.-Butoxyradikalen mit aliphatischen Ketonen

Von K. SCHWETLICK und R. SPITZ

Inhaltsübersicht

Die Reaktivität von Aceton, Diäthylketon, Cyclohexanon und der entsprechenden α -deutierten Ketone bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale wird bestimmt. Die α -CH₂-Gruppen des Diäthylketons sind 13mal reaktiver als die β -CH₃-Gruppen; die Reaktionsfähigkeit der beiden α -CH₂-Gruppen des Cyclohexanons ist 10mal größer als die der drei β - und γ -CH₂-Gruppen. Der Deuteriumisotopeneffekt bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale aus der α -Stellung beträgt 5,4 bei Aceton, 3,9 bei Diäthylketon und 1,4 bei Cyclohexanon.

Die Reaktivität von CH-Verbindungen gegenüber tert.-Butoxyradikalen (Gl. 1) wurde von verschiedenen Autoren untersucht¹⁻¹⁰).



Dabei zeigte sich, daß die meisten Substituenten die Reaktivität der ihnen benachbarten CH-Gruppen infolge von Hybridisierungs- und Konjugationseffekten erhöhen. Darüber hinaus wirken sich polare Substituenteneffekte aus: +I- und +M-Gruppen steigern die Reaktivität, -I- und -M-Substituenten senken sie. Die HAMMETT-Gleichung wird sowohl bei substituierten Toluolen³⁾⁴⁾ und Phenolen⁹⁾ als auch bei substituierten Methanen

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

2) J. H. T. BROOK, Trans. Faraday Soc. **53**, 327 (1957).

3) K. M. JOHNSTON u. G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. London **1960**, 1446.

4) C. WALLING u. B. B. JACKNOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6113 (1960).

5) E. L. PATMORE u. R. J. GRITTER, J. org. Chemistry **27**, 4196 (1962).

6) K. SCHWETLICK, R. KARL u. J. JENTZSCH, J. prakt. Chem. [4] **22**, 113 (1963).

7) K. SCHWETLICK u. U. PIETZSCH, J. prakt. Chem. [4] **22**, 125 (1963).

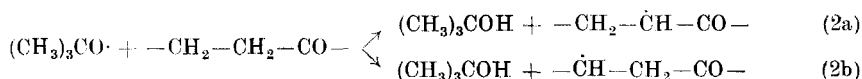
8) T. J. WALLACE u. R. J. GRITTER, Tetrahedron **19**, 657 (1963).

9) K. U. INGOLD, Canad. J. Chem. **41**, 2816 (1963).

10) S. L. SOSIN, W. W. KORSCHAK u. D. G. WALKOWSKI, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **155**, 376 (1964).

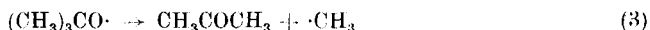
und Äthanen⁶) erfüllt ($\rho < 1$). Das tert.-Butoxyradikal erweist sich somit als elektrophiles Reagens.

Carbonyl- und carbonylanaloge Gruppen üben also zwei entgegengesetzt gerichtete Effekte aus: Durch Delokalisierung des bei der H-Abspaltung aus der benachbarten CH-Bindung bereits im Übergangszustand entstehenden Radikalelektrons erhöhen sie die Reaktivität dieser Bindung, durch Elektronenacceptorwirkung senken sie sie, da sie den polaren Charakter des Übergangszustandes nicht begünstigen. Nach den Daten von SCHWETLICK, JENTZSCH und KARL⁶) ist bei Äthylverbindungen der reaktivitätserhöhende Einfluß der Carbonylgruppe größer als ihr reaktivitätsvermindernder, d. h. die H-Abspaltung aus Diäthylketon sollte vorrangig aus der α -Stellung nach Gl. 2a und nur in untergeordnetem Maße aus der β -Stellung (2b) erfolgen.



Bei den stärker positivierenden Cyan- und Nitrogruppen sollten die Verhältnisse umgekehrt sein⁴⁾⁶).

Verschiedentlich ist die Tatsache, daß bei Dehydrodimerisierungen aliphatischer Carbonyl- und carbonylanaloger Verbindungen mit Di-tert.-butylperoxid (DTBP) überwiegend die α,α -verknüpften Produkte entstehen¹¹⁾¹²⁾¹³), zu Aussagen über die Reaktivität gegenüber tert.-Butoxyradikalen herangezogen worden. So kommt z. B. BECKWITH¹²) auf Grund dessen zu der Behauptung, daß das tert.-Butoxyradikal keine elektrophilen Eigenschaften besitzt. Hierzu ist zu bemerken, daß die beim Umsatz von DTBP entstehenden Dehydrodimeren keine quantitativen Rückschlüsse auf die Reaktivität der verschiedenen CH-Bindungen einer Verbindung gegenüber tert.-Butoxyradikalen zulassen, da in mehr oder weniger großem Umfang die H-Abspaltung auch durch Methylradikale, die durch Zerfall des tert.-Butoxyradikals entstehen (3), erfolgt.



Von Methylradikalen ist bekannt, daß sie in Carbonyl- und carbonylanalogen Verbindungen vorrangig die α -Stellung angreifen.

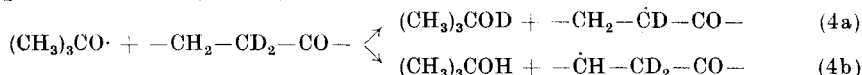
Der Substituenteneinfluß der Carbonylgruppe auf die Reaktivität von CH-Bindungen bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale läßt sich eindeutig feststellen, wenn α -deuterierte Ketone untersucht werden. Ist die α -CH-Bindung reaktionsfähiger als die β -CH-Bindung, so muß bei der

¹¹) C. G. MOORE, J. chem. Soc. London 1951, 236.

¹²) A. L. J. BECKWITH, Austral. J. Chem. 13, 244 (1960).

¹³) K. SCHWETLICK, J. JENTZSCH, R. KARL u. D. WOLTER, J. prakt. Chem. 25, 95 (1964).

Reaktion ein kinetischer Isotopeneffekt auftreten, da vorrangig D-Atome abgespalten werden (Gl. 4a).



Wird dagegen die α -CH-Bindung durch den Einfluß der Carbonylgruppe deaktiviert, so sollten hauptsächlich H-Atome der β -Stellung¹⁴⁾ abgespalten werden (4b) und kein (primärer) Isotopeneffekt auftreten. Auch aus den entstehenden Mengen an D_(OH)-tert.-Butanol und H_(OH)-tert.-Butanol läßt sich die gewünschte Aussage erhalten.

Methodik

Zur Bestimmung der Reaktivität wurde die von RALEY, RUST und VAUGHAN¹⁵⁾ angegebene Methode verwendet: etwa 5proz. Lösungen von DTBP in der zu untersuchenden Verbindung werden 24 Stunden auf $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$ erhitzt und die entstandenen Produkte Aceton und tert.-Butanol quantitativ bestimmt⁶⁾. Die relative Gesamtreaktivität, also der Beitrag sämtlicher CH-Bindungen der Verbindung, ergibt sich dann nach

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{t-Butanol}]}{[\text{Aceton}] [\text{RH}]} \quad (5)$$

(k_2 = Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 2a und 2b,

k_3 = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 3).

Bei der Verwendung α -deuterierter Ketone als Lösungsmittel können sowohl D_(OH)- und H_(OH)-tert.-Butanol allein als auch zusammen auftreten. Die relative Reaktivität der α -Stellung (Reaktion 4a) ist dann

$$\frac{k_D}{k_3} = \frac{k_{4a}}{k_3} = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{COD}]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{Keton}]} \quad (6)$$

und die der β -Stellung im Diäthylketon (Reaktion 4b) bzw. der β - und γ -Stellung im Cyclohexanon

$$\frac{k_{4b}}{k_3} = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{Keton}]} \quad (7)$$

Die Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol erfolgte sowohl durch Gaschromatographie (GC) als auch durch IR-Spektroskopie (IR). (CH₃)₃COH und (CH₃)₃COD nebeneinander wurden nur IR-spektroskopisch ermittelt. Als Schlüsselbande für (CH₃)₃COH verwendeten wir die Bande bei 755 cm^{-1} , für (CH₃)₃COD die Bande bei 1056 cm^{-1} . PRITCHARD und NELSON¹⁶⁾ geben der Bande bei etwa 750 cm^{-1} die Bedeutung einer ν -C—C-Schwingung und

¹⁴⁾ bzw. β - und γ -Stellung im Cyclohexanon.

¹⁵⁾ J. H. RALEY, F. F. RUST u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1336 (1948).

¹⁶⁾ J. G. PRITCHARD u. H. M. NELSON, J. physic. Chem. **64**, 795 (1960).

ordnen sie damit beiden tert.-Butanolen zu. Wir konnten diese Deutung nicht bestätigen, sondern fanden vielmehr, daß es sich um eine eindeutig dem $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ zuzuordnende Bande handelt, denn

1. fehlt diese Bande bei der Umsetzung von DTBP mit CD_3COCD_3 , bei der nur $\text{D}_{(\text{OH})}$ -tert.-Butanol entstehen kann;

2. wir bestimmten in einer $(\text{CH}_3)_3\text{COD} - (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ -Mischung den $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ -Gehalt sowohl IR-spektroskopisch unter Benutzung dieser Bande als auch massenspektrometrisch¹⁷⁾. Die erhaltenen Werte stimmten gut überein (34,0 und 34,8 Gew.-%).

Die Bestimmung von $\text{D}_{(\text{OH})}$ -tert.-Butanol in α - D_4 -Diäthylketon konnte nicht erfolgen, da die Bande bei 1056 cm^{-1} durch das Lösungsmittel gestört wird. Die Reaktivität der α -Stellung im D_4 -Diäthylketon wurde deshalb durch Differenzbildung aus der Gesamtreaktivität und der Reaktivität der β -Stellung berechnet.

Ergebnisse

Die Ergebnisse unserer Bestimmungen sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Relative (Gesamt-) Reaktivität aliphatischer Ketone gegenüber tert.-Butoxyradikalen. 135°C . ($k_2 = k_{2a} + k_{2b}$)

Keton	Zahl der Umsetzungen	Methode	DTBP Gew.-%	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ Gew.-%	CH_3COCH_3 Gew.-%	k_2/k_3 $1 \cdot \text{Mol}^{-1}$
Aceton	4	GC, IR	4,98	1,03		0,023
Diäthylketon	7	GC, IR	4,99	3,27	1,54	0,215
Cyclohexanon	7	GC, IR	4,80	3,85	0,77	0,467

Tabelle 2
Relative (Gesamt-)Reaktivität α -deuterierter Ketone gegenüber tert.-Butoxyradikalen. 135°C . (Methode: GC. Zahl der Umsetzungen: 2. $k_4 = k_{4a} + k_{4b}$)

Keton	DTBP Gew.-%	$(\text{CH}_3)_3\text{COH} + (\text{CH}_3)_3\text{COD}$ Gew.-%	CH_3COCH_3 Gew.-%	k_4/k_3 $1 \cdot \text{Mol}^{-1}$
D_6 -Aceton	4,29	0,20		0,0043
α - D_4 -Diäthylketon	4,99	1,72	2,31	0,067
α - D_4 -Cyclohexanon	4,95	3,82	1,14	0,316

¹⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. K. SCHWABE für die Genehmigung zur Ausführung der massenspektrometrischen Bestimmung in seinem Institut.

Tabelle 3

Relative Reaktivität der α - und β - (bzw. [$\beta + \gamma$]-) Stellung in α -deuterierten Ketonen gegenüber tert.-Butoxyradikalen. 135°C. (Methode: IR. Zahl der Umsetzungen: 2)

Keton	DTBP Gew.-%	(CH ₃) ₂ COD Gew.-%	(CH ₃) ₂ COH Gew.-%	CH ₃ COCH ₃ Gew.-%	k _{4a} /k ₃ l · Mol ⁻¹	k _{4b} /k ₃ l · Mol ⁻¹
α -D ₄ -Diäthylketon	4,99		0,55	4,08	0,052	0,015 ¹⁸⁾
α -D ₄ -Cyclohexanon	5,67	4,12	0,60	1,33	0,307	0,043

Setzt man voraus, daß die Reaktivität der β -CH₃-Gruppen des Diäthylketons und der β - und γ -CH₂-Gruppen des Cyclohexanons mit der entsprechenden Gruppen in den α -deuterierten Ketonen übereinstimmt, daß also ein sekundärer Isotopeneffekt zu vernachlässigen ist, so kann man die Reaktivität der α -CH₂-Gruppen in den nicht deuterierten Ketonen durch Differenzbildung berechnen. Dann kann auch der Isotopeneffekt bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale aus der α -Position der Ketone ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tabelle 4

Relative Reaktivität der verschiedenen Stellungen in deuterierten (k_D = k_{4a}) und nicht deuterierten (k_H = k_{2a}) Ketonen gegenüber tert.-Butoxyradikalen. Deuteriumisotopeneffekt der α -Stellung. 135°C.

Keton	β - u. γ -Stellung k _{3b} /k ₃ (k _{2b} /k ₃) l · Mol ⁻¹	α -Stellung		
		k _H /k ₃ l · Mol ⁻¹	k _D /k ₃ l · Mol ⁻¹	k _H /k _D
Aceton	—	0,023	0,0043	5,4
Diäthylketon	0,015	0,200	0,052	3,9
Cyclohexanon	0,043	0,424	0,307	1,4

Diskussion

Die Versuche zeigen, daß die Reaktivität der α -CH₂-Gruppen des Diäthylketons bei der H-Abspaltung durch tert.-Butoxyradikale 13mal höher als die der β -CH₃-Gruppen ist, während die beiden α -CH₂-Gruppen im Cyclohexanon eine 10mal größere Reaktionsfähigkeit als die drei β - und γ -CH₂-Gruppen besitzen. Der aktivierende Einfluß der Carbonylgruppe ist also größer als ihre desaktivierende Wirkung.

¹⁸⁾ Die Reaktivität der α -Stellung im α -D₄-Diäthylketon wurde durch Differenzbildung (Gesamtreaktivität — Reaktivität der β -Stellung) errechnet.

Der Deuteriumisotopeneffekt der α -Stellung fällt vom Aceton (5,4) zum Cyclohexanon (1,4), also mit steigender Reaktivität der Ketone. Einen ähnlichen Gang des Isotopeneffektes wurde von WIBERG und SLAUGH¹⁹) bei der Bromierung von Alkylbenzolen mit N-Bromsuccinimid festgestellt, wo ebenfalls der reaktionsfähigste Kohlenwasserstoff den kleinsten Isotopeneffekt zeigte. Sowohl die Symmetrie des aktivierten Komplexes, die für die Größe des Isotopeneffektes ausschlaggebend ist²⁰), als auch die Reaktivität werden bei diesen H-Übertragungsreaktionen also offenbar durch dieselben Faktoren, nämlich die Stärke der zu spaltenden und der bei der Spaltung entstehenden Bindungen, bestimmt²¹). Die von uns gefundenen Isotopeneffekte sind in ihrer Größe mit den von WILEN und ELIEL²²) und BROOK und GLAZEBROOK²³) für Toluol bestimmten (3,3 bis 6,1) vergleichbar. In der Tat besitzen auch Toluol und Diäthylketon etwa die gleiche Reaktivität gegenüber tert.-Butoxyradikalen (0,17⁶) bzw. 0,22 bei 135 °C).

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Deuteriumverbindungen

Die deuterierten Ketone wurden generell durch alkalisch katalysierten D-Austausch aus den entsprechenden normalen Verbindungen und D₂O dargestellt: D₆-Aceton nach CONDON²⁴) (elfmaliger Austausch), α -D₄-Diäthylketon nach McNESBY, DREW und GORDON²⁵) und α -D₄-Cyclohexanon nach DE PUY, KING und FROEMSDORF²⁶).

D_(OH)-tert.-Butanol wurde nach MORTON, CALA und PIRMA²⁷) aus Aluminium-tert.-butanolat und D₂O gewonnen. Die Deuterierung war nicht vollständig; der (CH₃)₃COH-Gehalt wurde massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch (755 cm⁻¹) zu 34,8% bzw. 34,0% bestimmt.

2. Methodik

Es wurden die in der 1. Mitteilung dieser Reihe⁶) beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Reaktivität angewandt (A1, A2, B1, B2). Die IR-spektroskopische Bestimmung von (CH₃)₃COD und (CH₃)₃COH erfolgte grundsätzlich nach dem Abdestillieren mit Diäthylketon (B2).

Als Schlüsselbanden dienen:

755 cm ⁻¹	für	(CH ₃) ₃ COH
1056 cm ⁻¹	für	(CH ₃) ₃ COD
535 cm ⁻¹	für	CH ₃ COCH ₃
873 cm ⁻¹	für	DTBP.

¹⁹) K. B. WIBERG u. L. H. SLAUGH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3033 (1958).

²⁰) L. MELANDER, *Isotope Effects on Reaction Rates*, New York 1960, S. 24.

²¹) K. B. WIBERG u. E. L. MOTELL, Tetrahedron **19**, 2009 (1963).

²²) S. H. WILEN u. E. L. ELIEL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3309 (1958).

²³) J. H. T. BROOK u. R. W. GLAZEBROOK, Trans. Faraday Soc. **56**, 1014 (1960).

²⁴) F. E. CONDON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4675 (1951).

²⁵) J. R. McNESBY, C. M. DREW u. A. S. GORDON, J. physic. Chem. **59**, 988 (1955).

²⁶) C. H. DE PUY, R. W. KING u. D. H. FROEMSDORF, Tetrahedron **7**, 123 (1959).

²⁷) M. MORTON, J. A. CALA u. J. PIRMA, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5394 (1956).

Die Konzentration der Lösungsmittel wurde aus den Dichten bei 135°C berechnet, die durch Extrapolation von Literaturdaten erhalten wurden. Die Dichten der deuterierten Ketone bestimmten wir experimentell. Sie stimmten mit den nach der Beziehung von McLEAN und ADAMS²⁸⁾ berechneten sehr gut überein.

²⁸⁾ A. McLEAN u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **58**, 804 (1936).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1964.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil
DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4;
Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht
unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 228/65