

RADIKALUMLAGERUNGEN - VI

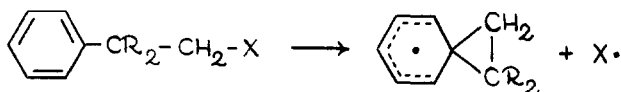
ZUR FRAGE DER NACHBARGRUPPENBETEILIGUNG BEIM PERESTERZERFALL

Christoph Rüchardt und Roland Hecht

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 25 July 1962)

DIE FRAGE, ob β -ständige Arylreste homolytische Zerfallsreaktionen durch Ausbildung mesomeriestabilsierter Phenoniumradikale beschleunigen können, beanspruchte in jüngster Zeit gesteigertes Interesse,¹ ohne dass bisher ein Beweis derartiger radikalischer Nachbargruppenbeteiligung² erbracht werden konnte.



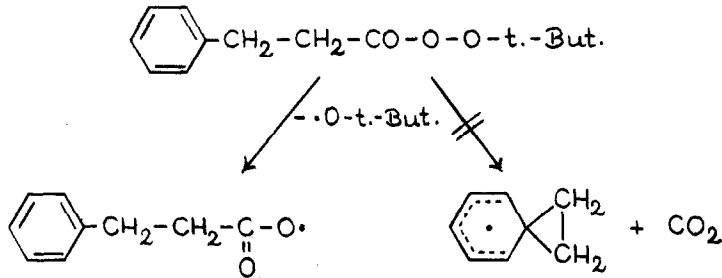
Bartlett und Hiatt fanden beim thermischen Zerfall von Perestern eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit bzw. den Aktivierungsparametern der Thermolyse und der Anzahl der im Aktivierungsprozess gespaltenen Bindungen.³ Martin bediente sich kürzlich dieser Beziehung, um zu entscheiden, ob β -Phenyl-perpropionsäure-t-butylester unter einfacher Spaltung der Peroxydbindung oder durch Spaltung zweier Bindungen mit Nachbargruppenbeteiligung zerfällt.⁴ Wegen der Übereinstimmung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger mit den entsprechenden Grössen des Peressigsäure-t-butylesters wurde eine Nachbargruppenbeteiligung verneint.

¹ J.W. Wilt und C.A. Schneider, J. Org. Chem. **26**, 4196 (1961) und dort zitierte Literatur.

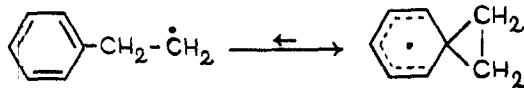
² Nachbargruppenbeteiligung durch Heteroatome wurde von W.G. Bentrude und J.C. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1561 (1961) nachgewiesen.

³ P.D. Bartlett und R.R. Hiatt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

⁴ M.M. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1986 (1962).



Das zitierte Beispiel⁴ schliesst Nachbargruppenbeteiligung bei anderen Perestern jedoch keineswegs aus. Man darf nur dann Nachbargruppenbeteiligung erwarten, wenn das verbrückte Radikal wesentlich stabiler ist als ein entsprechendes offenkettiges. β -Phenyl-äthyl-1-[¹⁴C] Radikale zeigen aber nur sehr geringe Tendenz zur Isomerisierung,⁵ mit der Verbrückung ist daher keine nennenswerte Stabilisierung verbunden.



Die kinetischen Messungen der Tabelle 1 schliessen die Nachbargruppenbeteiligung beim Peresterzerfall eindeutig aus. Die RG-Konstanten der Thermolysen von 14 Perestern wurden durch Verfolgen der Extinktion der Carbonylabsorption bei 1755-1775/cm bestimmt. Induzierter Zerfall hat unter den Bedingungen der Kinetik höchstens untergeordnete Bedeutung.

β -Aryl-perisovaleriansäure-t-butylester (R_1 =Aryl, $R_2=R_3=CH_3$) unterscheiden sich kaum in den RG-Konstanten, obwohl Neophylradikale in hohem Ausmass isomerisieren⁶ und Substituenten den Isomerisierungsgrad stark beeinflussen.⁷ Der in p-Stellung nitrierte Vertreter führt unter den

⁵ W.B. Smith und J.D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 656 (1960); L.H. Slauch, Ibid. **81**, 2262 (1959).

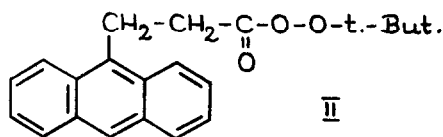
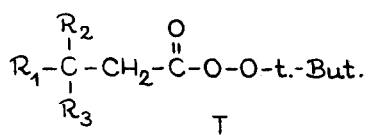
⁶ C. Rüchardt, Chem. Ber. **94**, 2599 (1961).

⁷ C. Rüchardt, Chem. Ber. **94**, 2609 (1961); C. Rüchardt und S. Eichler, Ibid. im Druck; C. Rüchardt und H. Trautwein, Ibid. im Druck.

TABELLE 1

Kinetik des Zerfalls prim. Alkyl-percarbonsäure-t-butylester I
bei 120° in Äthylbenzol bzw. Cumol

R ₁	R ₂	R ₃	10 ⁴ k ₁ /sek.	ΔH [‡] (kcal.)	ΔS [‡] (Clausius)
t-Butyl-peracetat				38 ³	17 ³
C ₆ H ₅	H	H	1.66	35 ⁴	13 ⁴
C ₆ H ₅	CH ₃	H	1.67	35.2	13
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2.09	34.6	12
C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	2.60	35.2	14
p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.36		
p-FC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.43		
p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.50		
m-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	1.93		
o-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.01		
p-BrC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.01		
m-BrC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	1.70		
p-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2.0		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.24		
Formel II			2.80		



Bedingungen der Kinetik zu über 95% isomerisierten Produkten. Auch der hydrierte β-Cyclohexyl-perisovaleriansäure-t-butylester (R₁=C₆H₁₁, R₂=R₃=CH₃) zerfällt mit fast gleicher RG; ΔH[‡] und ΔS[‡] sind kaum verschieden, obwohl in den Produkten keine Umlagerung nachweisbar war. Am eindeutigsten spricht die fehlende RG-Beschleunigung des β,β,β-Triphenyl-perpropionsäure-t-butylesters (R₁=R₂=R₃=C₆H₅) und des β-(Anthracen-9)-perpropionsäure-t-butylesters II gegen das Auftreten der Nachbargruppenbeteiligung. β,β,β-

Triphenyl-äthylradikale führen ausschliesslich zu umgelagerten Produkten;⁸ LCAO-berechnungen sagen hier die stärkste Stabilisierung des verbrückten Radikals im Vergleich mit dem offenkettigen primären Radikal voraus.⁹ Auch das verbrückte β -(Anthracen-9)-äthylradikal sollte aussergewöhnliche Stabilität besitzen.

Es ist bemerkenswert, dass Diphenyl-peressigsäure-t-butylester unter Spaltung zweier Bindungen direkt CO_2 , Benzhydryl- und t-Butyloxy-Radikale bildet.³ Das verbrückte Triphenyläthylradikal und noch eindeutiger das verbrückte β -(Anthracen-9)-äthylradikal besitzen ebenfalls Benzhydryl-Mesomerie, und dennoch wird keine Nachbargruppenbeteiligung gefunden. Vermutlich ist hier die grössere sterische Umorientierung in einem Synchronprozess nicht möglich, da im Übergangszustand vier Bindungen in den Rotationsfreiheitsgraden eingeschränkt wären.

Die Aktivierungsgrössen der Tabelle 1 liegen in dem Bereich, für den die Beziehung von Bartlett und Hiatt³ die alleinige Spaltung der Peroxydbindung im RG-bestimmenden Schritt voraussagt.

⁸ D.Y. Curtin und M.J. Hurwitz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5381 (1952).

⁹ H.E. Zimmermann und A. Zweig, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1196 (1961).