

RADIKALJMLAGERUNGEN - VII

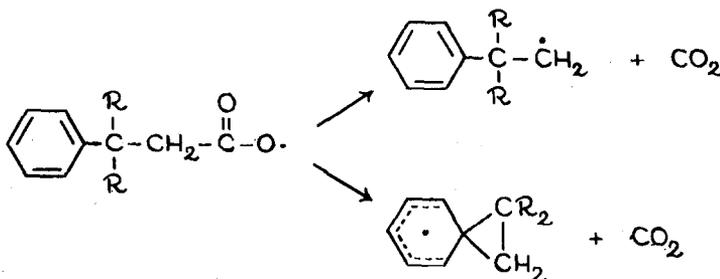
WANDERUNGSGESCHWINDIGKEITEN SUBSTITUIERTER PHENYLRESTE  
BEIM THERMISCHEN ZERFALL VON NEOPHYL-PERCARBONSÄURE-t-BUTYLESTERN

Christoph Rüchardt und Roland Hecht

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 25 July 1962)

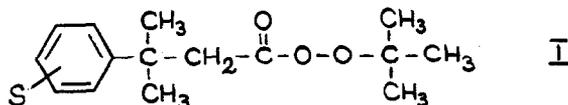
PERESTER prim.-Alkylcarbonsäuren zerfallen bei etwa 100° in Acyloxy- und t-Butyloxy-Radikale.<sup>1</sup> Für die erleichterte Thermolyse  $\alpha$ -arylsubstituierter Perester wurde die gleichzeitige Spaltung zweier Bindungen im RG-bestimmenden Schritt verantwortlich gemacht.<sup>2</sup>  $\beta$ -Arylgruppen fördern den Zerfall nicht, was gegen eine Aryl-Nachbargruppenbeteiligung im RG-bestimmenden Schritt spricht.<sup>1</sup> Jedoch blieb die Frage offen, ob der zweite Reaktionsschritt, die Decarboxylierung, zu offenen oder verbrückten Radikalen führt.



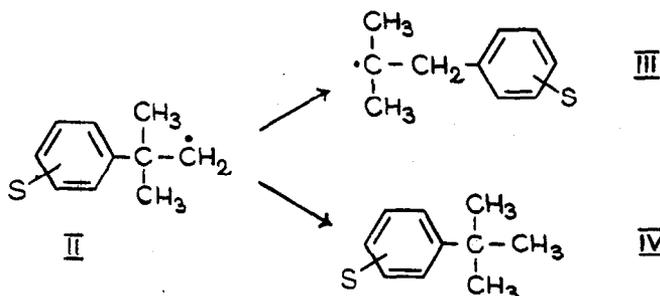
Wir bestimmten die rel. Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Arylreste bei der Thermolyse subst. Neophyl-percarbonsäure-t-butylester I mit Hilfe

<sup>1</sup> C. Rüchardt und R. Hecht, Tetrahedron Letters 957 (1962).

<sup>2</sup> P.D. Bartlett und R.R. Hiatt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958);  
P.D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960).



einer Konkurrenzmethode. Intermediäre Neophylradikale II können zu Aryl-t-butylradikalen III isomerisieren oder mit dem Lösungsmittel RH durch Wasserstoffentzug subst. t-Butylbenzole IV bilden.



Die Thermolysen wurden in Toluol, Cumol, p-Xylol und Tetralin durchgeführt. Die Produkte, t-Butylbenzol, Isobutylbenzol,  $\beta,\beta$ -Dimethylstyrol und 3-Phenyl-isobuten-1 bzw. deren subst. Vertreter, wurden gaschromatographisch analysiert. Für das Konkurrenzsystem gilt:

$$\frac{d \text{III}^s / d \text{IV}^s}{d \text{III} / d \text{IV}} = \frac{\text{III}^s / \text{IV}^s}{\text{III} / \text{IV}} = k_1^s / k_1 = k_1 \text{ rel.}$$

$\text{III}/\text{IV}$  und  $\text{III}^s/\text{IV}^s$  bedeuten die Verhältnisse der relativen Ausbeuten an isomerisierten zu nicht isomerisierten Produkten,  $k_2$  wurde als vom Substituenten unabhängig angenommen.<sup>3</sup> Trägt man  $\text{III}^s/\text{IV}^s$  gegen  $\text{III}/\text{IV}$  für die vier Lösungsmittel auf, so erhält man Gerade, deren Steigungen  $k_1 \text{ rel.}$  den Wanderungsgeschwindigkeiten entsprechen. In der Tabelle 1 werden die erhaltenen Werte mit denen der Decarbonylierung subst. Neophylaldehyde<sup>3</sup> und der Kharasch-Reaktion subst. Neophylchloride<sup>4</sup> verglichen. Die Richtung des Substituenteneinflusses und die einzelnen Abweichungen wurden früher diskutiert.<sup>3,4</sup>

<sup>3</sup> C. Rüchardt, Chem. Ber. **94**, 2609 (1961); C. Rüchardt und S. Eichler, Ibid. im Druck.

<sup>4</sup> C. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. im Druck.

TABELLE 1  
Relative Wanderungsgeschwindigkeiten

Subst.	Perester- zersetzung	Aldehydde- carbonylierung	Kharasch- Reaktion
p-CH <sub>3</sub> O	0.36	0.35	1.2
p-F	0.40	0.38	0.3
p-CH <sub>3</sub>	0.76	0.65	
o-Cl	0.9	0.90	
unsubst.	=1.00	=1.00	=1.0
m-Cl	1.33	1.55	
m-Br	1.58	1.70	
p-Br	1.90	1.79	
p-Cl	1.88	1.82	1.8

Die Übereinstimmung der Ergebnisse lehrt, dass in den drei Reihen primäre Neophylradikale II gebildet werden, die der Konkurrenz zwischen Umlagerung und H-Entzug unterliegen. Nachbargruppenbeteiligung sollte sich in den drei Reihen unterschiedlich auswirken, da die austretenden Gruppen - CO<sub>2</sub>, CO bzw. Cl - sehr verschieden sind. Bekanntlich spielt bei Ionisationsreaktionen die Hilfestellung benachbarter Gruppen eine umso geringere Rolle, je früher der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate erreicht wird.<sup>5</sup> Aliphatische Acyloxyradikale spalten schon bei Raumtemperatur spontan CO<sub>2</sub> ab, wie es sich bei der Kolbe-Elektrolyse<sup>6</sup> oder der Zersetzung von Diacetylperoxyd<sup>7</sup> äußert. Die Aldehyddecarbonylierung lässt sich aber erst oberhalb 130° erfolgreich durchführen.<sup>3</sup> Die Kharasch-Reaktion wird im Temperaturbereich von 0-30° durchgeführt.<sup>4</sup>

Ein vollständiges Abfließen über durch Nachbargruppenbeteiligung ge-

<sup>5</sup> Vgl. z.B. R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. **601**, 1 (1956).

<sup>6</sup> B.C.L. Weedon, Quart. Rev. **6**, 380 (1952).

<sup>7</sup> Ch. Walling, Free Radicals in Solution S. 491. John Wiley, New York (1957).

bildete Phenoniumradikale in allen drei Reaktionen kommt nicht in Frage, da die Umlagerung durch gute H-Donatoren zurückgedrängt<sup>3</sup> und in Thiophenol völlig unterdrückt wird.

Die Versuche zeigen, dass beim thermischen Zerfall von Neophylpercarbonsäure-t-butylestern auch die Decarboxylierung ohne Hilfestellung benachbarter Arylreste abläuft.