

BILDUNGSGESCHWINDIGKEIT UND SELEKTIVITÄT FREIER RADIKALE

Christoph Rüchardt, Klaus Herwig und Sieglinde Eichler

Institut für Organische Chemie der Universität München (1)

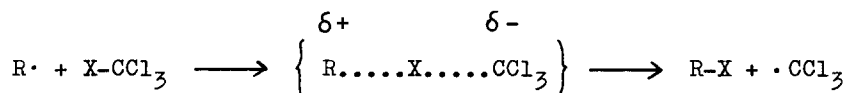
(Received in Germany 10 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Stabilitätsreihen freier Radikale werden meist aus Bindungsdissoziationsenergien oder aus der Geschwindigkeit der Radikalbildung abgeleitet. Die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden stimmen bei unsubstituierten Alkylradikalen meist qualitativ überein. Es ist jedoch nicht überzeugend erwiesen, ob die Stabilität der beteiligten Radikale für diese Beziehung zwischen Bindungsenergie und Radikal-Bildungsgeschwindigkeit verantwortlich ist. Einmal fehlt noch eine befriedigende theoretische Interpretation der Bindungsdissoziationsenergien (2), zum anderen hängt die Geschwindigkeit der Radikalbildung stark von polaren Effekten (4), bei bimolekularen Reaktionen also z. B. vom angreifenden Radikal ab (5). Da radikalische Kettenschritte exotherm verlaufen müssen (6), ist ihr Übergangszustand nach dem HAMMOND-Prinzip (7) der Ausgangsverbindung ähnlicher als dem entstehenden Radikal.

Zusätzliche Information darf man von der Bestimmung der Selektivität freier Radikale in einem Konkurrenzsystem erwarten, da bei reaktiven Zwischenstufen im allgemeinen eine Beziehung zwischen Selektivität und Reaktivität bzw. Stabilität angenommen wird (8). Für exotherm verlaufende Konkurrenzreaktionen eines Radikals ähneln die Übergangszustände dem Radikal (7). Qualitativ stellte man fest, daß Bildungsgeschwindigkeit (3,9) und Selektivität (10) des 1-Adamantylradikals hohe bzw. geringe Stabilität dieses Radikals vermuten lassen. Abgeschwächt gilt dies auch für das 1-Bicyclo[2.2.2]-octylradikal (11).

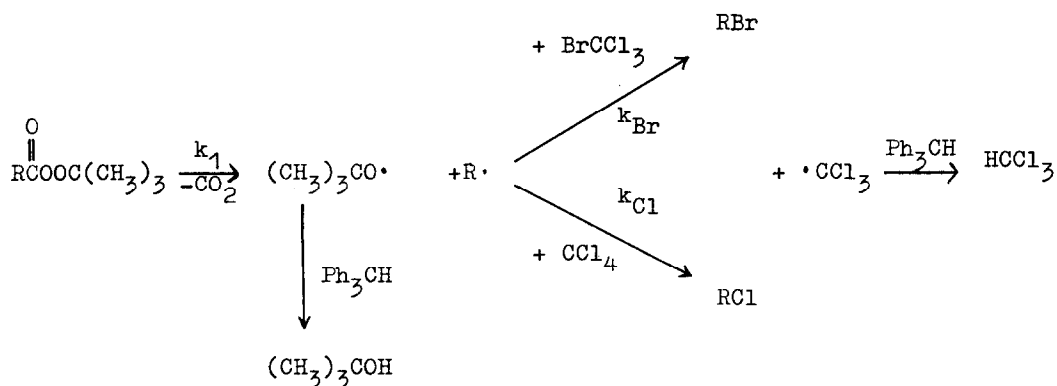
Wir haben Konkurrenzkonstanten für die Bromübertragung von BrCCl_3 und die Chlorübertragung von CCl_4 auf Aryl- und Alkylradikale bestimmt. Dieses System wurde gewählt, da beide radikalische Substitutionen exotherm

verlaufen und die gleiche austretende Gruppe besitzen. Polare Effekte (4) sollten daher beide Reaktionen gleich, bzw. ähnlich beeinflussen:



Die Radikale $R\cdot$ wurden durch Thermolyse aus Persäureestern erzeugt; zur Inhibierung einer störenden Kettenhalogenierung (12) setzte man Triphenylmethan zu. Das Konzentrationsverhältnis Perester : $BrCCl_3$: CCl_4 wurde möglichst größer als 1 : 10 : 100 gewählt, so daß beide Konkurrenzreaktionen pseudounimolekular verliefen. Die Konkurrenzkonstante r berechnet sich daher nach Gl. 1. Die Ausbeute an

$$\text{Gl. 1} \quad r = \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{[BrCCl_3]}{[CCl_4]} \quad \frac{[RCl]}{[RBr]} \quad \begin{matrix} \text{(Ausb.)} \\ \text{(Ausb.)} \end{matrix}$$



RCl und RBr ermittelte man quantitativ gaschromatographisch, r aus der Steigung der Geraden, die man erhielt, wenn $[RBr] / [RCl]$ gegen $[BrCCl_3] / [CCl_4]$ von mindestens 10 Versuchen aufgetragen wurde. Die Werte finden sich in der Tabelle.

Tabelle: Konkurrenzkonstanten r der Reaktion von $R\cdot$ mit $BrCCl_3$ und CCl_4 bei 130° in CCl_4 (a)

	$R\cdot$	RBr + RCl in %	r	$10^6 k_1$ (Sek. $^{-1}$) (b)
1.	4-Cl-C ₆ H ₄ ·	28 - 45	124	0.199 (c)
2.	4-F-C ₆ H ₄ ·	29 - 54	123	-
3.	C ₆ H ₅ ·	58 - 85	144	0.388 (c)
4.	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ ·	39 - 99	150	0.675 (c)
5.	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ ·	26 - 59	150	-
6.	2-Cl-C ₆ H ₄ ·	29 - 87	128	-
7.	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ ·	31 - 51	81	-
8.	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ ·	-	-	2.65 (d)
9.	2.4.6.(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ -	41 - 81	86	-
10.	1-Octyl·	45 - 56	678	(1.21) (e)
11.	2-Octyl·	63 - 70	761	(17.6) (f)
12.	2.2-Dimethyl- 1-hexyl·	21 - 53	159	-
13.	1-Bicyclo-[2.2.1] -heptyl·	31 - 51	47	0.72 (9b)
14.	1-Bicyclo-[2.2.2] -octyl·	40 - 66	59	51 (9b)
15.	1-Adamantyl (9)	48 - 71	29	720 (9b)

a) geschätzter Fehler $\pm 5\%$

b) RG.-Konstante der Radikalbildung aus Perestern bei 80° ; s. Formelschema.

c) extrapoliert nach Lit. (13)

d) extrapoliert nach Lit. (14)

e) Zerfallskonstante des Percaprinsäure-tert.-butylesters, extrapoliert nach Lit. (15)

f) Zerfallskonstante des Perisobuttersäure-tert.-butylesters, extrapoliert nach Lit. (16)

g) bei 80°

Der geringe p-Substituenteneffekt auf die Selektivität aromatischer Radikale (Nr. 1 - 5) bekräftigt die Abwesenheit eines polaren Effektes auf r (17). Die Konkurrenzkonstanten o-substituierter Phenylradikale (Nr. 6, 7 und 9) zeigen, daß sterische Effekte für die Reaktionsreihe nicht dominierend sind. Die r-Konstanten des 1- bzw. 2-Octylradikals (Nr. 10 und 11) zeigen eine wesentlich höhere Selektivität aliphatischer Radikale auf. Der geringe Selektivitätsunterschied ist unerwartet, da sek.-Alkyllradikale wesentlich stabiler sein sollen als primäre (18). Andererseits wird die Selektivität des 2-Octylradikals vermutlich durch den sterischen Effekt der α -Methylgruppe erniedrigt. Die kleine Konkurrenzkonstante des 2.2-Dimethyl-1-hexylradikals (Nr. 12) weist in diese Richtung.

Ohne auf die Unterschiede in r innerhalb der Reihe bicyclischer Brückenkopfradikale (Nr. 13 - 15) einzugehen fällt auf, daß alle drei nicht planaren Radikale sich durch ähnlich geringe Selektivität und vermutlich geringe Stabilität auszeichnen.

In der letzten Spalte der Tabelle finden sich die RG.-Konstanten k_1 der Radikalbildung aus den Perestern. Eine Beziehung zwischen Radikal-Bildungsgeschwindigkeit und Selektivität existiert nicht. Besonders deutlich zeigen dies die Zerfallskonstanten der drei bicyclischen Persäureester (Nr.13-15), die sich um den Faktor 1000 unterscheiden, obwohl die Selektivität der entstehenden Radikale besonders gering und nur um den Faktor 2 verschieden ist.

Es scheint daher nicht angebracht, Radikalbildungsgeschwindigkeiten im allgemeinen und die Zerfallskonstanten von Perestern (7b - d) im speziellen (19) als gutes Maß für Radikalstabilitäten zu werten. Der dominierende

Einfluß polarer Effekte auf die homolytische Peresterfragmentierung ist bekannt (4b, 19). Auch die zerfallsfördernde Wirkung α -ständiger Methylgruppen in α -Methyl-percarbonsäureestern wird besser durch einen polaren Effekt (4b, 19, 20) als durch einen radikalstabilisierenden gedeutet. Die Bildungsgeschwindigkeiten der Brückenkopfradikale (Nr. 13 - 15) aus Perestern (7) sind damit ebenfalls gut vereinbar, da sie den Solvolysegeschwindigkeiten der Brückenkopfbromide (3, 9c) parallel laufen.

Die Untersuchung der Selektivität weiterer substituierter, cyclischer, bi- und tricyclischer sowie ungesättigter Radikale muß zeigen, ob der Zusammenhang zwischen Selektivität und Radikalstabilität in dieser Versuchsreihe erfüllt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. I. Mayer-Ruthardt für die Extrapolation der RG.-Konstanten mit dem Rechenprogramm ARRHEY I.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Münster, 44 Münster, Orléans-Ring 23,
- 2) s. z. B. S. W. BENSON, J. chem. Ed. 42, 502 (1965) u. zw. S. 509; Die mit der Vergrößerung des Bindungswinkels verbundene Abnahme der Elektronenabstoßung (3) im Grundzustand der Bindungsdissoziation beeinflusst die Dissoziationsenergie wahrscheinlich stärker als die Stabilität der entstehenden Alkylradikale.
- 3) R. C. FORT und P. v. R. SCHLEYER in H. HART und G. J. KARABATSOS, Advances in Alicyclic Chemistry Bd. 1., Academic Press, New-York u. London 1966, S. 284 ff.,
- 4) s. z. B. a) R. BRESLOW, Org. Reactions Mechanisms, 1. Aufl. S. 220, W. A. Benjamin Inc., New-York u. Amsterdam 1965, b) C. RÜCHARDT und H. BÖCK, Chem. Ber. 100, 654 (1967) und zit. Lit.

- 5) s. z. B. a. R. F. BRIDGER und G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963); b. G. A. RUSSELL, A. ITO und D. G. HENDRY, J. Amer. chem. Soc. 85, 2976 (1963); c. G. A. RUSSELL u. Ch. De BOER, J. Amer. chem. Soc. 85, 3136 (1963)
- 6) Ch. WALLING, Free Radicals in Solution, 1. Aufl., S. 370, J. Wiley New-York 1957,
- 7) G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955)
- 8) s. z. B. R. HUISGEN, W. MACK und L. MÖBIUS, Tetrahedron 9, 29 (1960)
- 9) a) D. E. APPLEQUIST und L. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc., 87, 2194 (1965)
b) L. B. HUMPHREY, B. HODGSON und R. PINCOCK, Can. J. Chem., im Druck;
c) R. C. FORT und R. E. FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc., 90, 5267 (1968);
d) J. P. LORAND, S. D. CHODROFF und R. W. WALLACE, J. Amer. chem. Soc., 90, 5266 (1968),
- 10) I. TABUSHI, J. HAMURO und R. ODA, J. Amer. chem. Soc., 89, 7127 (1967),
- 11) F. W. BAKER, H. D. HOLTZ und L. M. STOCK, J. Org. Chemistry 28, 514, (1963),
- 12) s. Ref. 6, S. 390, Ref. 5 c und B. FELL und L. H. KING, Chem. Ber. 98, 2871 (1965),
- 13) A. T. BLOMQUIST und I. A. BERSTEIN, J. Amer. chem. Soc., 73, 5546 (1951)
- 14) W. G. BENTRUDE und J. C. MARTIN, J. Amer. chem. Soc., 84, 1561 (1962),
- 15) M. TRACHTMANN und J. G. MILLER, J. Amer. chem. Soc., 84, 4828 (1962),
- 16) P. D. BARTLETT und L. B. GORTLER, J. Amer. chem. Soc., 85, 1864 (1963),
- 17) s. a. J. I. G. CADOGAN, D. H. HEY und P. G. HUBERT, J. chem. Soc., [London] 1965, 3939,
- 18) s. z. B. W. A. PRYOR, Free Radicals, 1. Aufl., Mc. Grow-Hill, New-York 1966, S. 207,
- 19) Übersicht b. C. RÜCHARDT, Fortschr. Chem. Forschg. 6, 251 (1966),
- 20) C. RÜCHARDT, I. MAYER-RÜTHARDT, H. BÜCK und G. HAMPRECHT, unveröffentlicht.