

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 40 668—674 (1967)

Kinetische Untersuchung über die durch Triphenylmethyl induzierte Zersetzung von Benzoylperoxyden

Tadashi SUEHIRO, Akio KANOYA, Humihiro HARA, Tetsuro NAKAHAMA
Muneki OMORI und Tsuneo KOMORI

Laboratorium für Chemie, Naturwiss. Fakultät, Gakushuin Universität, Tokyo, Toshima-ku, Mejiro

(Eingegangen am September 21, 1966)

Die Geschwindigkeiten der Umsetzung von *m*, *m'*- und *p*, *p'*-symmetrisch substituierten Benzoylperoxyden mit Triphenylmethyl in aromatischen Lösungsmitteln wurden durch Messung der Abnahme der Absorption vom Triphenylmethyl bei 15—35°C bestimmt. Die Umsetzung von Peroxyd in Benzol wird durch die Elektron Acceptor Substituenten beschleunigt ($\rho = +1.45$, $r = 0.975$) und die isokinetische Temperatur ist *ca.* 180°K. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Peroxyd mit Triphenylmethyl wird wieder durch die Polarität der aromatischen Lösungsmitteln beschleunigt und bei dem nicht substituierten Benzoylperoxyd erhält man die isokinetische Temperatur von *ca.* 390°K. Daraus wird geschlossen, dass im Übergangszustand polaren Strukturen eine grosse Rolle spielen.

Dass während der Vinylpolymerisation die Kettenübertragungsreaktion polymeren Radikales auf die Polymerisationskatalysator wie Benzoylperoxyd oder Cumyl- und *t*-Butyl-hydroperoxyden ziemlich leicht stattfindet, wurde von Tobolsky und anderen¹⁾ gezeigt. Cooper²⁾ hat einmal die Reaktionskonstanten k_{tr} von Polystyryl-Radikal auf substituierten Benzoylperoxyden berechnet, daraus konnte er aber nicht mehr als beschleunigende Wirkung der Elektron Acceptor Substituenten an den Benzoylperoxyden in k_{tr} schliessen. Neulich haben O'Driscoll und Mitarbeiter³⁾ die Bestimmung von k_{tr} mit $\rho = +1.72$ bei 90°C angezeigt, trotz der missgelungenen Bestimmung von k_{tr} bei Peroxyden mit Elektron Donator Sub-

stituenten und der ziemlich grossen Fehlergrenze von 30% oder mehr. Um einen noch eingehenden Einblick in die Umsetzung von Benzoylperoxyden mit freien Radikalen zu bekommen, haben wir als Model-Reaktion die Umsetzung von Triphenylmethyl mit Benzoylperoxyden genommen und deren Geschwindigkeiten in aromatischen Lösungsmitteln untersucht.

Über die Reaktionsprodukten von Triphenylmethyl mit Benzoylperoxyd in aromatischen Lösungsmitteln sind viele Untersuchungen veröffentlicht worden⁴⁾ und man kann den Verlauf der

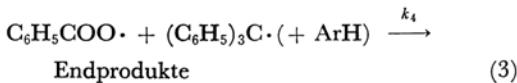
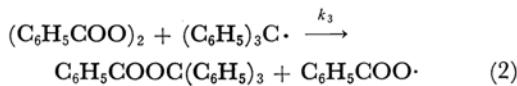
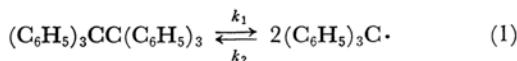
1) D. H. Johnson und A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 938 (1952); B. Baysal und A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **8**, 529 (1952).

2) W. Copper, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2408.

3) K. F. O'Driscoll und P. J. White, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 283 (1965).

4) a) S. S. Medwedew und E. N. Alexejewa, *Ber.*, **65**, 137 (1932); b) H. Wieland, T. Ploetz und H. Indest, *Ann.*, **532**, 166 (1937); c) H. Wieland und A. Meyer, ebenda, **551**, 249 (1942); d) G. S. Hammond, J. T. Rudesill und F. J. Modic, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3929 (1951); e) R. A. Benkeser, R. B. Gosnell und W. Schroeder, ebenda, **79**, 2339 (1957); f) R. A. Benkeser und W. Schroeder, ebenda, **80**, 3314 (1958); g) W. von E. Doering, K. Okamoto und H. Krauch, ebenda, **82**, 3579 (1960).

Reaktion einfach in folgender Weise formulieren:



Unter den Endprodukten gibt es Benzoesäure-triphenylmethylester, Tetraphenylmethanderivat und Benzoesäure.¹ Weil man sicher annehmen kann, dass k_4 grösser als k_3 ist, ist es möglich unter geeigneten Bedingungen direkt k_3 zu bestimmen: Wenn man die Umsetzung in so einer verdünnten Lösung durchführt, dass das Gleichgewicht (1) immer richtig eingestellt werden kann, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch (2) kontrolliert.

Beschreibung der Versuche

1) Benzoylperoxyde. Sieben *m*- oder *p*-symmetrisch disubstituierte Benzoylperoxyde wurden nach der Angabe von Swain und anderen⁵⁾ oder von Blomquist und anderen⁶⁾ aus entsprechenden Säurechloriden und Natriumsuperoxid hergestellt. Die ermittelte Schmp. werden unten wiedergegeben.

Benzoylperoxyde	Schmp.
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethoxy	127—129°C, zers.
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethyl	136—137°C, zers.
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethyl	54.5—55.5°C
<i>p</i> , <i>p</i> '-Difluor	97—98°C
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethoxy	84—85°C
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dichlor	140—141°C, zers.
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dichlor	120—121°C, zers.

2) Hexaphenyläthan Hexaphenyläthan wurde nach der Vorschrift von Gomberg⁷⁾ durch Einwirkung von Zink- oder Silber-Staub auf Triphenylchlormethan in Benzol unter Stickstoff bei Zimmertemperatur hergestellt und aus Aceton umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum (10^{-3} mmHg) 12 Std. bei Zimmertemperatur zeigt es den Schmp. 143—147°C unter Zers. Analyse: Gef. C: 93.23, H: 6.51% Ber. C: 93.79, H: 6.21%. Angenommen dass die Unreinigung aus Triphenylmethylperoxyd herkommt, dann ist die Reinheit von Hexaphenyläthan ca. 96%.

3) Lösungsmittel. Die Lösungsmitteln wurden wie üblich durch Waschen mit konz. Schwefelsäure (Benzol, Chlorbenzol), oder mit Alkali (Anisol), Wasserdampfdestillation (Anisol, Chlorbenzol, Nitrobenzol) oder durch partielle Kristallisierung (Benzol, Nitro-

¹ Dass das Schema auch bei den *p*, *p*'-disubstituierten Benzoylperoxyden in allgemeinen gilt, konnten wir durch Produktanalyse mittels Chromatographie feststellen (Vorgelesen an der 15. Jahrestagung der Chem. Gesellschaft, Japan, April 1962 in Kyoto).

⁵ C. G. Swain, W. H. Stockmayer und J. T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5426 (1950).

⁶ A. T. Blomquist und A. J. Buselli, ebenda, **73**, 2882 (1951).

⁷ M. Gomberg, *Ber.*, **33**, 3150 (1900).

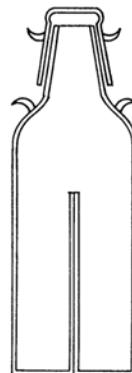


Abb. 1. Kvette.

benzol) gereinigt und in der Gegenwart von Hexaphenyläthan unter verminderter Druck (Stickstoff) durch 40 cm lange Vigreux Kolonne destilliert. Sie wurden weiter im Vakuum (10^{-3} mmHg) entgast (Anisol, Nitrobenzol) oder *bulb to bulb* destilliert (Benzol, Chlorbenzol) und in Ampullen aufbewahrt.

4) Spektroskopische Methode. Die Ermittlung der Absorption wurde mit einem Gerät EPU-2A Typ von Hitachi, extra mit einem Thermostat ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) versorgt, durchgeführt. Die Kvetten waren von 1 ccm Dicht mit Stopfen, Haken und Scheidewande wie in Abb. 1 ersichtlich ist. Der Behälter der Kvetten wurde mit einem Strom von Kohlendioxid bestimmarer Temperatur nachgespürt. Die Triphenylmethyl- oder Benzoylperoxyd-Lösung bestimmter Konzentration wurde unter Ausschluss von Luftsauerstoff zubereitet und jede 2 ccm von der Lösung oder Lösungsmitteln wurden in der Weise in die Kvetten eingetragen, so dass man einfach beim Umschütteln der Kvetten die Radikal-Lösung mit der von Peroxyd umsetzen oder mittels Lösungsmittel verdünnen kann.

5) Bestimmung von Extinktionskoeffizient ϵ und Dissoziationskonstant K von Triphenylmethyl. K und ϵ wurden in folgender Weise berechnet: Angenommen, dass die Absorption von Triphenylmethyl in 10^{-3} Mol Lösung dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, so erhält man

$$\ln(I_0/I) = 2\epsilon\alpha H \quad (4)$$

wobei α : Dissoziationsgrad und H : Konzentration von Hexaphenyläthan sind. Weiter gilt folgende Gleichung:

$$K = 4\alpha^2 H/(1-\alpha) \quad (5)$$

Wenn man $\ln(I_0/I)$ bei H_1 und H_2 ermittelt, so kann man ϵ und K berechnen. Das Histogramm von der erhaltenen ϵ in Benzol wurde in Abb. 2 wiedergegeben.

6) Berechnung von K_3 . Unter den Reaktionsbedingungen, wo das Gleichgewicht (1) richtig eingestellt wird, erhält man aus dem Reaktionsschema folgende:

$$-dP/dt = k_3 PT \quad (6)$$

wobei P und T die Konzentrationen je von dem Peroxyd und Triphenylmethyl sind. Weil T von der Konzentration H abhängig ist, d. h.

$$T^2/(H-T/2) = K \quad (7)$$

kann man (4) nicht als normale Reaktion 2. Ordnung behandeln. Hier führt man eine annähernde Methode

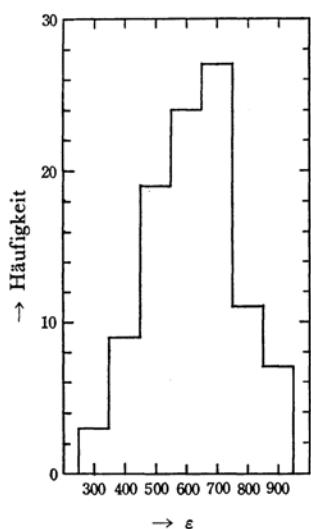


Abb. 2. Histogram von ϵ Triphenylmethyls in Benzol.

ein: Man stellt sich eine hypothetische Reaktion vor, in der statt Triphenylmethyls Hexaphenyläthan mit Benzoylperoxyd Mol pro Mol reagiert in so einer Geschwindigkeit wie der, wo die Abnahme von Hexaphenyläthan in kleinem Zeitabstand durch die Abnahme vom mit ihm im Gleichgewicht stehenden Triphenylmethyl berechnet werden kann. Für diese hypothetische Reaktion erhält man folgende Gleichungen:



$$-dP/dt = k_3' PH \quad (9)$$

$$k_3't = 1/(P_0 - H_0) \cdot \ln(H_0 P/P_0 H) \quad (10)$$

k_3' tritt in folgender Weise mit k_3 in Beziehung:

$$-dP/dt = k_3' PH = k_3 2\bar{\alpha} PH$$

$$k_3 = k_3'/2\bar{\alpha} \quad (11)$$

in der $\bar{\alpha}$ ein Mittelwert Dissoziationsgrad in einem kleinen Zeitabstand ist.

Für die Berechnung haben wir MELCOM 1101 von Mitsubishi verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

1) ϵ und K von Triphenylmethyl. Die Absorptionsmaxima im Sichtbereich, ϵ bei denen und K von Triphenylmethyl in aromatischen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 aufgestellt.

Das Histogram von ϵ ist ziemlich breit und ist wahrscheinlich asymmetrisch. Diese Asymmetrie kommt sicherlich aus der unerwartet in die Triphenylmethyl-Lösung mitgeschleppten Unreinigung und es sollte einen Grenzwert geben, wenn man mit 100%ig reinen Reagenzien arbeitet. Man findet 10%ig niedrigen ϵ mit 10%ig verunreinigten Reagenzien. Die breite Verteilung von ϵ hängt von dem Messfehler ab: Der Fehler vom Messgerät in optischer Dichte d ist ca. 0.002. Während der Berechnung von ϵ hat man mit der Gleichung

TABELLE 1. ABSORPTIONSMAXMA, EXTINKTIONSKOEFFIZIENT ϵ , UND DISOZIATIONSKONSTANT K VON TRIPHENYLMETHYL IN AROMATISCHEN LÖSUNGSMITTELN

Lösgmtl.	λ_{max} m μ	ϵ	$K \cdot 10^4$		
			15°	25°	35°
Benzol*	514	660	2.91	5.72	10.8
Anisol	515	450	2.51	5.20	13.3
Chlorbenzol	515	600	2.45	4.02	10.2
Nitrobenzol	517	700	0.92	1.60	4.80

* K. Ziegler und L. Ewald, *Ann.*, **473**, 163 (1929), und E. Müller und I. Müller-Rodloff, ebenda, **521**, 89 (1936) gaben für K etwa kleineren Werte.

$$\epsilon K = 2(d_1^2 H_2 - d_2^2 H_1)/(d_2 H_1 - d_1 H_2) \quad (13)$$

zu tun. Daraus sieht man, dass die Abweichung 0.4—0.7% in ϵ einen Fehler in ϵ von 8—12% ausmacht.

Der Mittelwert von ϵ in Benzol war 626, wir haben aber stattdessen einen Mittelwert aus zwei grössten Verteilungen, 660, genommen, weil die Verteilung eigentlich asymmetrisch sein soll. Man sieht, dass 10%ig zu grosse ϵ am Ende 10%ige Zunahme in k_3 hervorbringen.

2) Reaktionsgeschwindigkeit k_3 . Aus dem k_1 Wert von 0.00833 Sek $^{-1}$ in Toluol bei 10°C⁸⁾ mit Aktivierungsenergie 19 kcal. Mol $^{-1}$ und Dissoziationskonstant K erhält man k_3 ca. 80 l·Mol $^{-1}$ Sek $^{-1}$ bei 25°C, folgedessen kann man k_3 unterhalb 8 l·Mol $^{-1}$ Sek $^{-1}$ bei 25°C mit weniger als 10%igem Fehler einnehmen. Einen typischen Verlauf der Reaktion sieht man in Tabelle 2.

TABELLE 2. EINWIRKUNG VON JE 2 ccm BENZOL-LÖSUNG VON HEXAPHENYLÄTHAN ($1.50 \cdot 10^{-3}$ Mol·l $^{-1}$) AUF p,p' -DIMETHOXYBENZOYLPEROXYD ($2.01 \cdot 10^{-3}$ mol·l $^{-1}$) BEI 25°

Zeit, Min	Optische Dichte d	k_3 , l·Mol $^{-1}$ Sek $^{-1}$
0	0.377	
1	0.350	0.203
3	0.339	0.288
5	0.324	0.157
7	0.316	0.201
9	0.306	0.206
11	0.296	0.234
13	0.285	0.196
15	0.276	0.224
17	0.266	0.254
19	0.255	0.165
21	0.248	0.293
		Mittelwert 0.213

8) K. Ziegler, Ph. Orth und K. Weber, *Ann.*, **504**, 131 (1933).

TABELLE 3. UNABHÄNGIGKEIT VON DEN k_3 VON MOLVERHÄLTNISSEN DER REAGENZIEN. UMSETZUNGEN VON m, m' -DIMETHYLBENZOYLPEROXYD IN BENZOL BEI 15°C

Hexaphenyläthan Mol·l ⁻¹	Peroxyd Mol·l ⁻¹	Molverhältnis Peroxyd/ Äthan	k_3 l·Mol ⁻¹ ·Sek ⁻¹
1.395	1.483	1.06	0.576
1.285	2.063	1.60	0.565
1.175	2.240	1.91	0.570
1.015	2.315	2.28	0.587
1.030	2.775	2.70	0.571
Mittelwert			0.575 ± 0.004

Weil bei der Berechnung von k_3 eine annähernde Methode mit $\bar{\alpha}$ benutzt wurde, haben wir d_1 und d_2 in kleinerem Zeitabstand genommen, trotz dem zunehmenden Fehler in k_3 , und aus mehreren Umsetzungen haben wir k_3 und Fehlergrenze berechnet. Wie die Tabelle 3. zeigt, ändert sich nicht k_3 bedeutend mit der Konzentration an Peroxyd, d. h. die Reaktion ist richtig 2. Ordnung. In Tabelle 4 sind k_3 mit substituierten Benzoylperoxyden in Benzol bei 15, 25 und 36°C wiedergegeben. Weil die Umsetzungen mit m, m' -Dichlorbenzoylperoxyd oder überhaupt mit Dinitrobenzoylperoxyd all zu schnell verlaufen, konnten wir nicht nach unserer Methode k_3 bestimmen. Die Werte für m, m' -Dichlorbenzoylperoxyd sollen mehr als 10%igen Fehler haben, wenn man k_2 in Rücksicht nimmt. Hammettscher Komplott von $\log k_3$ gibt ein Reaktionskonstant rho=+1.45 ($r=0.975$) wie in Abb. 3 ersichtlich ist.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen von Cooper²⁾ und von O'Driscoll und anderen³⁾ überein. Die Geschwindigkeit nimmt zu, wenn in Peroxyd Elektronen Acceptor Substituent eingeführt wird, und minnt ab, wenn an Peroxyd Elektronen Donator Gruppe da ist, das O'Driscoll und anderen nicht auffindig machen konnten. Triphenylmethyl reagiert also nukleophil auf den Peroxyd-Sauerstoff⁴⁾ und wenn auch hier sich eine freie Radikale Reaktion handelt, mussten ionis-

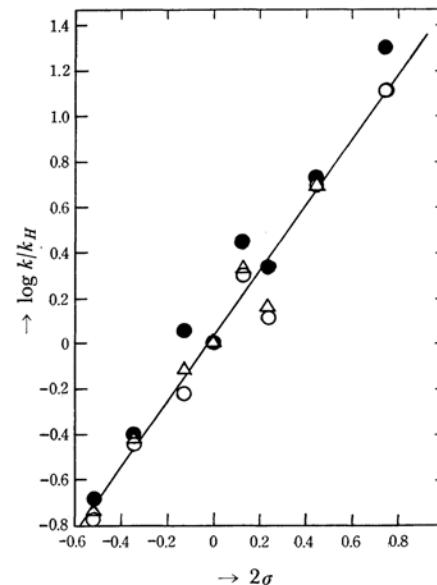


Abb. 3. Hammettsche Komplott: ● 15°, ○ 25°, △ 35°. Umsetzungen von sym. disubstituierten Benzoylperoxyden mit Triphenylmethyl in Benzol.

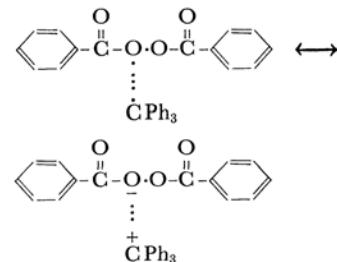


Abb. 4. Übergangszustand der Umsetzung.

chen Strukturen im Übergangszustand viel beitragen.

Bei den Radikalischen Reaktionen ist rho in allgemeinen klein: Bei den Reaktionen von Benzoylperoxyden sind ausser der Ergebnis von O'Driscoll und anderen³⁾ mit rho=+1.72, rho-Werte in der

TABELLE 4. REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT k_3 VON SUBSTITUIERTEM BENZOYLPEROXYDEN MIT TRIPHENYLMETHYL IN BENZOL

Benzoylperoxyde	$k_3, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$		
	15°C	25°C	35°C
<i>p, p'</i> -Dimethoxy-	0.102 ± 0.0017	0.197 ± 0.0064	0.312 ± 0.012
<i>p, p'</i> -Dimethyl-	0.195 ± 0.017	0.418 ± 0.034	0.656 ± 0.058
<i>m, m'</i> -Dimethyl-	0.575 ± 0.0040	0.688 ± 0.027	1.28 ± 0.039
(H)	0.495 ± 0.0087	1.16 ± 0.064	1.72 ± 0.11
<i>p, p'</i> -Difluor-	1.38 ± 0.10	2.34 ± 0.087	3.66 ± 0.23
<i>m, m'</i> -Dimethoxy-	1.09 ± 0.058	1.48 ± 0.036	2.54 ± 0.27
<i>p, p'</i> -Dichlor-	2.90 ± 0.075	5.90 ± 0.087	8.72 ± 0.69
<i>m, m'</i> -Dichlor-	10.0 ± 0.22	15.3 ± 1.5	

Umsetzung mit Dimethylanilin^{9,10} und mit Alkalijodid¹¹ je +0.5 oder 1.6 und +0.756 bekannt, obwohl bei den letzten zwei Reaktionen gewisse Electron Übertragungsreaktion in Betracht gezogen werden muss. In dem Sinne ist der Wert +1.45 sehr plausibel.

3) Aktivierungsparameter. Trotz dem grösseren Fehler in k_3 haben wir probiert, ΔH^*

TABELLE 5. AKTIVIERUNGSPARAMETER BEI DER UMSETZUNG VON SUBSTITUIERTEN BENZOYLPEROXYDEN MIT TRIPHENYLMETHYL IN BENZOL BEI 25°C

Peroxyde	ΔH^* kcal·mol ⁻¹	ΔS^* cal·Grad ⁻¹
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethoxy-	9.4±0.85	-30±3
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethyl-	10.2±2.5	-27±8
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethyl-	6.5±0.64	-38±2
(H)	10.4±1.3	-24±5
<i>p</i> , <i>p</i> '-Difluor-	8.0±2.0	-30±7
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethoxy-	6.9±2.4	-35±8
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dichlor-	9.2±1.7	-24±6
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dichlor-	6.7±4.1	-31±12

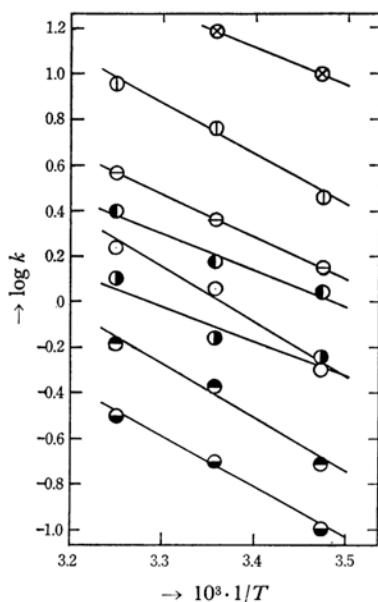


Abb. 5. Arrheniusscher Komplot der Umsetzungen von sym. disubstituierten Benzoylperoxyden mit Triphenylmethyl in Benzol:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| ● <i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethoxy- | ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethyl- |
| ● <i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethyl- | ○ (H) |
| ○ <i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethoxy- | ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Difluor- |
| ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Dichlor- | ○ <i>m</i> , <i>m</i> '-Dichlor- |

9) M. Imoto und S. Choe, *J. Polymer Sci.*, **15**, 485 (1955).

10) K. F. O'Driscoll, P. E. Lyons und R. Patsiga, ebenda, **A3**, 1567 (1965).

11) G. Tsuchihashi, S. Miyajima, T. Otsu und O. Simamura, *Tetrahedron*, **21**, 1039 (1965).

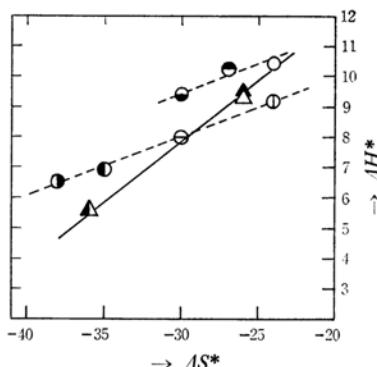


Abb. 6. Isokinetischer Zusammenhang der Umsetzungen von Benzoylperoxyden in Benzol (Kreis) und in Anisol ▲, Chlorobenzol △, und Nitrobenzol ▲.

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| ● <i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethoxy- | ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethyl- |
| ● <i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethyl- | ○ (H) |
| ○ <i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethoxy- | ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Difluor- |
| ○ <i>p</i> , <i>p</i> '-Dichlor- | |

und ΔS^* zu rechnen (Abb. 5) und in Tabelle 5, Abb. 6 aufzutragen. Wegen der grossen Fehler in k_3 , haben wir Auftragung von *m*,*m*'-Dichlorbenzoylperoxyd in Abb. 6 weglassen.

Die gross negative Aktivierungsentropie ist sehr auffallend, dafür haben wir eine ähnliche Ergebnis bei der Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Aminen, in der ΔS^* von -41 cal·Grad⁻¹ berichtet wurde.¹² Bei der Probe-Rechnung von k_1 und k_2 des Gleichgewichtes (1) erhält man aber bei 25°C Aktivierungsentropie je -3 und -50 cal·Grad⁻¹. Man kann in der Reaktion k_1 , eine Vorstellung von Solvatisierung von Triphenylmethyl in Lösung einführen, weil ΔS^* so negativ ist. Die Situation sieht auch sehr plausibel aus, weil die Absorptionsmaxima von Triphenylmethyl von den Lösungsmitteln abhängen. Wenn so, musste bei der Reaktion k_2 Desolvatisierung mehr oder weniger mitlaufen. Nun folgt bei einer Reaktion von ΔS^* etwa -25--30 cal·Grad⁻¹, dass in deren Übergangszustand gewisse Desolvatisierung von Triphenylmethyl stattfinde, wenn in der Reaktion ein Mol Triphenylmethyl teilnimmt. Bei der Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Triphenylmethyl liegt ΔS^* im Bereich -24--38 cal·Grad⁻¹, das bedeutet, dass Triphenylmethyl wahrscheinlich ohne Lösungsmittel Peroxyd angreift, und die Tendenz, dass je stärkere Elektron Acceptor Substituent in die *p*-Stellung von Benzoylperoxyd eingeführt wird, desto in positiverem Bereich ΔS^* liegt, kann man besser einsehen mit der Gedanke, dass je stärker elektrophil Peroxyd reagiert, desto mehr ionische Struktur im Übergangszustand beiträgt, und folglich desto

12) R. I. Milyutinskaya und Kh. S. Bagdasar'yan, *Zhur. Fiz. Khim.*, **34**, 405 (1960), *Chem. Abstr.*, **55**, 16038 (1961).

grösser Desolvatisierung hervorkommt. Der isokinetische Zusammenhang (Abb. 6) ist gar nicht einfach, immerhin liegen alle auf Linien mit bestimmter Steigung, $\beta = ca. 180^\circ\text{K}$, d. h. die Reaktion ist lieber durch Aktivierungsentropie beherrscht, und das kann viel aus der Desolvatisierung kommen. Den Beitrag der ionischen Grenzstruktur kann man besser erkennen, wenn man die Abhängigkeit von k_3 von der Polarität der Lösungsmittel betrachtet.

4) Einfluss von Lösungsmittel auf k_3 . Die k_3 mit Benzoylperoxyd in aromatischen Lösungsmitteln sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

TABELLE 6. GESCHWINDIGKEIT DER UMSETZUNG VON BENZOYLPEROXYD MIT TRIPHENYLMETHYL IN AROMATISCHEN LÖSUNGSMITTELN

Lösungsmittel	$k_3, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$		
	15°C	25°C	35°C
Benzol	0.495 \pm 0.0087	1.16 \pm 0.064	1.72 \pm 0.11
Anisol	1.19 \pm 0.067	2.26 \pm 0.10	3.66 \pm 0.14
Chlorbenzol	0.99 \pm 0.033	2.40 \pm 0.069	3.40 \pm 0.14
Nitrobenzol	4.25 \pm 0.070	6.58 \pm 0.13	8.53 \pm 0.14

Wenn man $\log k_3$ gegen $(D-1)/(2D+1)$ aufträgt, erhält man beinah eine gerade Linie (Abb. 7), das stützt, dass der Übergangszustand in der Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Triphenylmethyl um so viel von dem Lösungsmittel stabilisiert wie

$$-44F^* = \text{Konstant} \cdot (D-1)/(2D+1) \quad (13)$$

Die Aktivierungsparameter in aromatischen Lösungsmittel wurden in Tabelle 7. Abb. 6 aufgetragen. Die isokinetische Temperatur, $\beta = ca. 390^\circ\text{K}$, ist höher als die Messtemperatur. Die Abhängigkeit von k_3 bei p, p' -Dimethoxy- und m, m' -Dimethyl-benzoylperoxyd von den Lösungsmittel ist gar nicht einfach, und zwar bemerkt man verhältnismässig kleine Beschleunigung der Umsetzung durch wenig polaren Lösungsmitteln wie Anisol und Chlorbenzol, weil bei diesen Peroxyden in Benzol der Übergangszustand weniger ionisch ist als bei nicht substituiertem Benzoylperoxyd. Was dem grossen Einfluss von Nitrobenzol betrifft, haben wir keine quantitative Klärung darüber. (Tabelle 8, Abb. 7) Man

TABELLE 7. AKTIVIERUNGSPARAMETER DER UMSETZUNG VON BENZOYLPEROXYD IN AROMATISCHEN LÖSUNGSMITTELN BEI 25°C

Lösungsmittel	ΔH^* kcal · Mol ⁻¹	ΔS^* cal · Grad ⁻¹
Benzol	10.4 \pm 1.3	-24 \pm 5
Anisol	9.4 \pm 1.4	-26 \pm 5
Chlorbenzol	9.3 \pm 1.1	-26 \pm 4
Nitrobenzol	5.6 \pm 0.47	-36 \pm 2

TABELLE 8. GESCHWINDIGKEIT DER UMSETZUNG SUBSTITUIERTER BENZOYLPEROXYDEN IN AROMATISCHEN LÖSUNGSMITTELN BEI 25°C

Lösungsmittel	p, p' -Dimethoxy- benzoylperoxyd $k_3, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$	m, m' -Dimethyl- benzoylperoxyd $k_3, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$
Benzol	0.197 \pm 0.0064	0.688 \pm 0.027
Anisol	0.156	0.0031
Chlorbenzol	0.201	0.0020
Nitrobenzol	0.723	0.0070

könnte hier noch eine andere Wirkung von Lösungsmittel auf Peroxyd-Moleköl im Rücksicht nehmen: Die Polarisierbarkeit vom Peroxyd-Moleköl hilft der ionischen Grenzstruktur im Übergangszustand, und der Zustand mit p, p' -Dimethoxybenzoylperoxyd kann viel mehr stabilisiert werden als der von Benzoylperoxyd und sogar von m, m' -Dimethylbenzoylperoxyd.

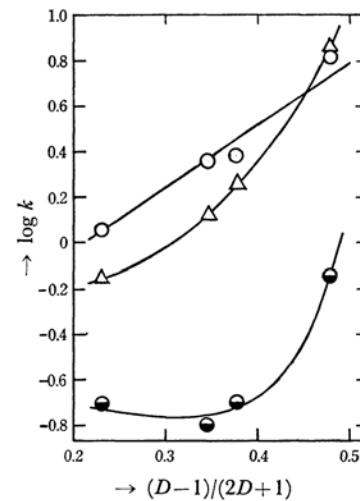


Abb. 7. Abhängigkeit von k_3 mit D von aromatischen Lösungsmitteln.

○ (H) ● p, p' -Dimethoxy-
△ m, m' -Dimethyl-benzoylperoxyd

Über den Einfluss von Lösungsmitteln in freien Radikal Reaktionen sind einige mitgeteilt,¹³⁾ bei denen sind isokinetische Temperaturen tiefer als die Messtemperaturen und die Reaktionen sind in polaren Lösungsmitteln noch vom freien Radikal Charakter. Die Reaktion von Benzoylperoxyd mit Triphenylmethyl ist anscheinend anderes, weil die isokinetische Temperatur höher ist als Messtemperaturen, und zwar die Reaktion in polaren Lösungsmittel ist viel vom ionischen Charakter, obwohl die Umsetzungen von Benzoylperoxyden in Benzol immerhin von Eigenschaften

(13) a) C. D. Cook und B. E. Norcross, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1176 (1959); b) M. G. Alder und J. E. Leffler, ebenda, **76**, 1425 (1954); c) M. D. Cohen, J. E. Leffler und L. M. Barbato, ebenda, **76**, 4169 (1954).

der freien Radikalen sind. Diese Umsetzungen sind besonders empfindlich, weil Triphenylmethyl leicht als Triphenylcarbonium Ion und Benzoxyloxy leicht als Benzoat Anion stabilisiert werden können.

Diese Vorstellung ist weiter erfolgreich in der Klärung der von Benkeser und anderen¹⁴⁾ vorgeschlagenen Reihenfolge der Aromaten in der Reaktivität zu Tetraphenylmethan-Derivaten bei der Reaktion von Benzoylperoxyd mit Triphenylmethyl in aromatischen Lösungsmitteln: Anisol > Chlorbenzol > Benzol > Benzoësäure-methylester > Benzotrifluorid. Diese Reihenfolge ist fast wie

bei der elektrophilen Substitution, das steht im Widerspruch mit dem, dass Triphenylmethyl gar nicht elektrophil an die olefinische Doppelbindung reagiert.¹⁴⁾ Diese Schwierigkeit kann man mit der oben erwähnten Vorstellung überwinden: Triphenylmethyl kann auf Aromaten unter Mitwirkung von Benzoxyloxy-Gruppe wie Triphenylcarbonium ion reagieren, Forschungen darüber sind zur Zeit im Gang.

14) Es wird vor der Tagung der Chem. Gesellschaft, Japan, gelesen (am 18. Okt. 1966).