

GRANT GILL SMITH und BERNHARD KÖSTERS¹⁾Einfluß der Struktur auf die Pyrolyse von Estern, III^{1a,2,3)}

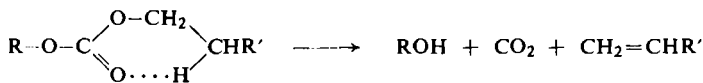
Pyrolyse von Aryl- und Benzyl-carbonaten

Aus dem Chemischen Institut der Washington State University, USA

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Substituierte Benzyl- und Aryl-äthyl-carbonate wurden der Pyrolyse unterworfen, um den Einfluß elektronenliefernder Substituenten auf die Äthylenabspaltung zu bestimmen. Die chloresubstituierten Aryl-äthyl-carbonate waren stabiler als die methoxy- oder unsubstituierten Ester, *o*-Methoxybenzyl-äthyl-carbonat war überraschenderweise weniger stabil; ein Nachbargruppeneffekt wird zur Erklärung vorgeschlagen. Die Aryl-äthyl-carbonate wurden bei 500° pyrolysiert, die substituierten Benzyl-äthyl-carbonate bei 525°; die Pyrolysedauer war 1 Sekunde.

Carbonate liefern bei der thermischen Zersetzung Olefine, Alkohole und Kohlendioxyd. Die Reaktionstemperatur ist niedriger als die für die Zersetzung von Acetaten notwendige. Die von P. D. RITCHIE⁴⁾ gründlich untersuchte Reaktion wurde mehrfach als Methode der Wahl, insbesondere für die Darstellung säureempfindlicher Olefine⁵⁾ vorgeschlagen. Von G. L. O'CONNOR und H. R. NACE⁶⁾ und K. TSOU und A. M. SELIGMAN^{5a)} stammt die Vermutung, der Übergangszustand der Carbonat-Zersetzung sei dem von C. D. HURD und C. H. BLUNCK^{7a)} für die Acetatpyrolyse und von W. HÜCKEL, W. TAPPE und G. LEGUTKE^{7b)} für die Xanthogenatpyrolyse vorgeschlagenen quasi-sechsgliedrigen Ring analog.



Pyrolysen von Estern mit β -Wasserstoffen folgen, wie gezeigt wurde, der ersten Ordnung⁸⁾, sind homogene, unimolekulare Reaktionen und spezifische *cis*-Eliminierungen⁹⁾. Sekundäre

¹⁾ BERNHARD KÖSTERS war 1959/60 Postdoctoral Fellow an der Washington State University.

^{1a)} Teilweise vorgetragen bei dem Northwest Regional Meeting der Amerikan. Chemischen Gesellschaft in Richland (Washington), Juni 1960.

²⁾ II. Mitteil.: G. G. SMITH und F. D. BAGLEY, *J. org. Chemistry* **24**, 128 [1959].

³⁾ Diese Untersuchungen wurden zum Teil von der US-Luftwaffe unterstützt, und zwar über das Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, unter der Vertrags-Nr. AF 49 (638)-616. Nachdruck im ganzen oder teilweise ist für alle Zwecke der US-Regierung gestattet.

⁴⁾ P. D. RITCHIE, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 1054.

⁵⁾ a) KWAN-CHUNG TSOU und A. M. SELIGMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3704 [1954];

b) W. J. BAILEY und J. J. HEWITT, *J. org. Chemistry* **21**, 543 [1956].

⁶⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2118 [1953].

⁷⁾ a) *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2419 [1938]; b) *Liebigs Ann. Chem.* **543**, 191 [1940].

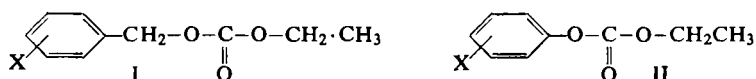
⁸⁾ C. E. RUDY und P. FUGASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2419 [1938].

⁹⁾ a) D. H. R. BARTON, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2174; b) E. R. ALEXANDER und A. MUDRAK, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1810, 3194 [1950]; **73**, 59 [1951]; c) R. T. ARNOLD, G. G. SMITH und R. M. DODSON, *J. org. Chemistry* **15**, 1256 [1950].

und tertiäre Alkylester eliminieren anscheinend statistisch, wobei elektronische und sterische Einflüsse nur gering wirksam sind¹⁰⁾.

O'CONNOR und NACE⁶⁾ studierten den Einfluß elektronegativer Substituenten auf Cholesteryl-xanthogenate und stellten fest, daß mit zunehmender Elektronegativität der Estergruppe die Stabilität des Xanthogenats abnahm. Folgende *RG*-Konstanten ($k_1 \times 10^4 \text{min}^{-1}$) wurden angegeben: Benzyl- 214, *p*-Methoxybenzyl- 220, *p*-Chlorbenzyl- 295, Diphenylmethyl- 495, *p*-Nitrobenzyl- 623 und 2,4-Dinitrophenyl- 706.

Wegen der Strukturähnlichkeit von Carbonaten und Xanthogenaten und der vermuteten Ähnlichkeit der Pyrolysemechanismen wurden substituierte Benzyl-äthyl-carbonate (I) und Aryl-äthyl-carbonate (II) der Pyrolyse unterworfen, um den Einfluß elektronenliefernder Substituenten auf die Äthylen-Eliminierung zu bestimmen.



o-, *m*- und *p*-Methyl- und -methoxysubstituierte Aryl- und Benzylester wurden in einer kurzen vorgeheizten Zone pyrolysiert (Pyrolysedauer 1–2 Sek.), an die sich unmittelbar die Gaschromatographie anschloß. Die Zersetzung in Prozent ist in den Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

Tab. 1. Zersetzung substituiert Benzyl-äthyl-carbonate (I) bei 525° in %

X	<i>o</i> -	<i>p</i> -	<i>m</i> -
CH ₃ O	40	a)	26
CH ₃	23	26	25
Cl	21	24	23
H	24.5	24.5	24.5

a) Trotz zahlreicher Versuche konnte keine Säule gefunden werden, die den unveränderten Ester vom entstandenen *p*-Methoxyphenylcarbinol zufriedenstellend trennte.

Tab. 2. Zersetzung von Aryl-äthyl-carbonaten (II) bei 500° in %

X	<i>o</i> -	<i>p</i> -	<i>m</i> -
CH ₃ O	19.3	19.5	15.7
CH ₃	17.7	16.0	14.4
Cl	11.7	12.6	13.2
H	20.0	20.0	20.0

Aus den Werten der Tab. 1 ist zu ersehen, daß innerhalb der Fehlergrenze (2%) Methyl-, Methoxy- oder Chlorsubstitution im Benzylrest wenig oder keinen Einfluß auf die Stabilität des Carbonats hat (mit Ausnahme der *o*-Methoxysubstitution, die getrennt besprochen wird). Im Gegensatz dazu verursachte bei den Benzyl-xanthogenaten ein *p*-Chlorsubstituent eine Vergrößerung der *RG*-Konstante von 214 auf $295 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$.

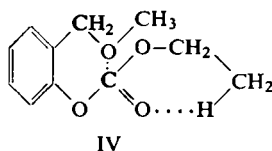
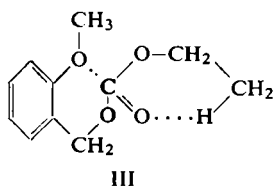
Ein Einfluß des Chlorsubstituenten wurde jedoch in der Reihe der Aryl-äthyl-carbonate festgestellt, bei denen der Kern gegen die reagierende Gruppierung nicht durch eine Methylengruppe abgeschirmt war. Die Effekte waren nichtsdestoweniger

¹⁰⁾ a) D. H. FROEMSDORF, C. H. COLLINS, G. S. HAMMOND und C. H. DEPUY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 653 [1959]; b) E. E. ROYALS, J. org. Chemistry **23**, 1822 [1958]; c) W. J. BAILEY und W. F. HALE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 647, 651, 2126 [1959].

denen bei der Pyrolyse *p*-chlorsubstituierter Benzyl-xanthogenate⁶⁾ entgegengesetzt. In erster Näherung ist die durch die *p*-Chlorsubstitution von Aryl-äthyl-carbonaten verursachte Geschwindigkeits-*Abnahme* (Phenyl-/*p*-Chlorphenyl- = 1.6) von der gleichen Größenordnung wie die auf die *p*-Chlorsubstitution von Benzylcholesteryl-xanthogenaten zurückzuführende Geschwindigkeits-*Zunahme* (*p*-Chlorbenzyl-/Benzyl- = 1.4). Die widersprechenden Ergebnisse ließen sich folgendermaßen erklären. Hält man an der Theorie der cyclischen Zwischenstufe im Übergangszustand der Xanthogenat-Pyrolyse fest, so kann die Elektronegativität des Chlors eine Schwächung der C—O-Bindung in der Alkoxygruppe des Xanthogenats verursachen und dessen Stabilität herabsetzen. Bei den Carbonaten jedoch dürfte die durch das elektronegative Chlor verminderte Verfügbarkeit von Elektronen am Carbonylkohlenstoff verantwortlich sein. Diese Abnahme der Elektronendichte könnte die Assoziation des Carbonylsauerstoffs mit dem β -Wasserstoff der Äthylgruppe vermindern und so eine Stabilisierung des Esters bedeuten. *m*- und *p*-Methoxy-Substitution hatte sowohl bei den Benzyl- und Aryl-carbonaten wie bei den Benzyl-xanthogenaten wenig Einfluß auf die Stabilität dieser Ester, desgl. Methyl-Substitution bei den Carbonaten. Erwartungsgemäß war der Einfluß eines Chlor-Substituenten bei den Aryl-carbonaten größer als bei den Benzyl-carbonaten, da bei ersteren die elektronischen Effekte nicht durch eine Methylengruppe abgeschirmt waren.

Beim *o*-Methoxybenzyl-äthyl-carbonat setzte der *o*-Methoxy-Substituent in der Benzylreihe die Stabilität stärker als in der Phenylreihe herab, obwohl der substituierte Ring in der Benzylreihe von der reagierenden Gruppe durch eine Methylengruppe getrennt war.

Zur Erklärung der Wirkung der *o*-Methoxy-Gruppe — die *m*- und *p*-Isomeren verhalten sich normal — wird eine direkte Wechselwirkung des Methoxyls mit der Carbonylgruppe des Esters gemäß III vorgeschlagen.



Dieser Nachbargruppeneffekt würde der Carbonylgruppe eine erhöhte Elektronendichte verleihen und die Wechselwirkung mit dem β -Wasserstoff der Alkoxygruppe vergrößern⁶⁾. Nachbargruppeneffekte sind wohlbekannt bei Reaktionen in Lösung¹¹⁾, jedoch ungewöhnlich bei homogenen Gasphasenreaktionen.

Zur weiteren Klärung soll die thermische Stabilität von *p*-Methoxybenzyl-äthyl-carbonat und *o*-Methoxymethylphenyl-äthyl-carbonat untersucht werden, wobei eine Abnahme der Stabilität durch *p*-CH₃O nicht erwartet wird. Bei der *o*-Verbindung könnte ein ähnlicher quasi-sechsgliedriger Ring (IV) die Elektronegativität der Carbonylgruppe erhöhen und die thermische Stabilität der Carbonate herabsetzen.

¹¹⁾ a) S. WINSTEIN, Bull. Soc. chim. France **18**, C 55 [1951]; b) A. STREITWIESER, Chem. Reviews **56**, 675 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹²⁾

Darstellung von Aryl-äthyl-carbonaten: — Die Aryl-äthyl-carbonate wurden alle wie das *m*-Methylphenyl-äthyl-carbonat dargestellt. Ihre physikalischen Konstanten zeigt Tab. 3.

***m*-Methylphenyl-äthyl-carbonat:** In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 10.8 g (0.1 Mol) frisch destilliertes *m*-Kresol und 9.5 g (0.12 Mol) Pyridin in 150 ccm trockenem Äther gelöst. Unter Eiskühlung wurden im Verlauf einer halben Stunde 14.1 g (0.13 Mol) Äthyl-chlorocarbonat in 100 ccm trockenem Äther unter Rühren tropfenweise zugegeben. Ein rosafarbenes Salz (Pyridin-hydrochlorid) fiel aus. Es wurde noch 3 Stdn. weitergerührt und die Mischung dann über Nacht stehengelassen. Nach Abfiltrieren wurde die äther. Lösung zweimal mit 5-proz. Natronlauge, zweimal mit 5-proz. Salzsäure und mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Fraktionierte Destillation ergab 12.0 g (67% d. Th.) *m*-Methylphenyl-äthyl-carbonat vom Sdp.₁₅ 120—123°.

Tab. 3. Physikalische Konstanten von Aryl-äthyl-carbonaten

Aryl-äthyl-carbonate	Ausbeute		Sdp. °C	Torr	n_D^{20}	d_4^{25}	Analysen		
	g	%					C	H	Cl
<i>o</i> -Chlor-phenyl-	23.8	69	130—131	15	1.5030	1.2174	Ber. 53.88	4.52	17.66
							Gef. 54.05	4.41	17.62
<i>m</i> -Chlor-phenyl-	14.8	74	90—91	1.6	1.5050	1.2222	Ber. 53.88	4.52	17.66
							Gef. 53.73	4.51	17.68
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	15.0	75	149—151	33	1.5050	1.2226	Ber. 53.88	4.52	
							Gef. 54.23	4.94	
<i>o</i> -Methoxy-phenyl-	12.0	67	106—107 ^{a)}	1.6	1.5002	1.1450	Ber. 61.21	6.17	
							Gef. 61.01	6.56	
<i>m</i> -Methoxy-phenyl-	14.7	75	111—113	2.5	1.4996	1.1405	Ber. 61.21	6.17	
							Gef. 61.36	6.20	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	16.1	82	111—113 ^{b)}	2.2		1.1431			
<i>o</i> -Methyl-phenyl-	11.0	50	59—60 ^{c)}	0.4	1.4884	1.0707	Ber. 66.67	6.71	
							Gef. 67.11	6.77	
<i>m</i> -Methyl-phenyl-	12.0	67	120—123 ^{d)}	15	1.4898	1.0712	Ber. 66.67	6.71	
							Gef. 66.90	6.69	
<i>p</i> -Methyl-phenyl-	66	69	123—124 ^{e)}	15	1.4895	1.0729	Ber. 66.67	6.71	
							Gef. 66.69	6.57	

a) Lit.¹³⁾: Sdp. 265°; b) Schmp. 21.5°, Lit.¹⁴⁾: 21.0°; c) Lit.¹⁵⁾: Sdp. 235—237°; d) Lit.¹⁵⁾: Sdp. 245—247°; e) Lit.¹⁵⁾: Sdp. 245°.

Substituierte Benzyl-äthyl-carbonate wurden nach der gleichen allgemeinen Methode dargestellt, die für die Aryl-äthyl-carbonate benutzt wurde. Ihre physikalischen Eigenschaften zeigt Tab. 4.

Die **Pyrolyse der Carbonate** wurde in einem ungefüllten Glasrohrreaktor von 1 ccm Inhalt ausgeführt, der ein Teil der Leitung war, welche der Gas-Flüssigkeits-Chromatographiesäule und Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle Helium zuführte. Die Reaktionszeit war schätzungsweise 1 Sek. Die Pyrolysedauer war dieselbe für alle Verbindungen, da der Heliumdruck und die Weglänge für jede Probe konstant gehalten wurden. Die Temperatur des Aluminiumthermostaten wurde elektronisch überwacht und aufgeschrieben. Die Proben wurden durch einen

¹²⁾ Alle Schmelzpunkte und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die mikroanalytischen Arbeiten führte ALFRED BERNHARDT, Mülheim (Ruhr), durch.

¹³⁾ A. EINHORN und L. ROTHLAUB, Liebigs Ann. Chem. **382**, 246 [1911].

¹⁴⁾ R. ROBINSON und J. C. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1926**, 394.

¹⁵⁾ G. BENDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 696 [1880].

Verschluß aus Silikonkautschuk mittels einer 50-cmm-Injektionsspritze eingeführt. Nach dem Passieren des Reaktors gelangten die Produkte direkt in die Säule und wurden durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie getrennt und quantitativ bestimmt. Die Kurvenflächen wurden kalibriert und gaben dann die Ausbeuten aller Produkte auf 2% genau wieder.

Tab. 4. Physikalische Konstanten substituierter Benzyl-äthyl-carbonate

Substituierte Benzyl-äthyl- carbonate	Ausbeute		Sdp. °C	Torr	n_D^{20}	d_4^{25}	Analysen		
	g	%					C	H	Cl
<i>o</i> -Chlor- benzyl-	17.2	81	147—148	17	1.5076	1.2039	Ber. 55.95	5.16	
							Gef. 55.89	5.26	
<i>m</i> -Chlor- benzyl-	20.1	93	109—110	2	1.5060	1.1971	Ber. 55.95	5.16	
							Gef. 55.90	5.15	
<i>p</i> -Chlor- benzyl-	18.5	87	148—150	15	1.5063	1.1962	Ber. 55.95	5.16	16.48
							Gef. 56.17	5.19	16.48
<i>o</i> -Methoxy- benzyl-	15.0	71	128—129	2.7	1.5028	1.1269	Ber. 62.84	6.71	
							Gef. 62.60	6.53	
<i>m</i> -Methoxy- benzyl-	8.3	60	119—120	1.7	1.5004	1.1206	Ber. 62.84	6.71	
							Gef. 62.53	6.11	
<i>p</i> -Methoxy- benzyl-	8.7	41	110—111	0.8 ^{a)}	1.5020	1.1232			
<i>o</i> -Methyl- benzyl-	15.0	72	113—114	1.4	1.4960	1.0652	Ber. 68.02	7.27	
							Gef. 68.37	7.16	
<i>m</i> -Methyl- benzyl-	11.7	60	85—87	1.0	1.4914	1.0625	Ber. 68.02	7.27	
							Gef. 67.90	7.02	
<i>p</i> -Methyl- benzyl-	13.8	71	98—99	1.7	1.4923	1.0567	Ber. 68.02	7.27	
							Gef. 68.19	7.09	

a) Lit.¹⁶⁾: Sdp.₁₆ 166—167°, n_D^{23} 1.5010.

„Silicone Dow 710“ auf Ziegelmehl fand bei der Trennung des Phenols von nicht umgesetztem Carbonat und „Craig polyester adipate“ auf Ziegelmehl bei der Trennung des Benzyl-alkohols von nicht umgesetztem Benzyl-äthyl-carbonat Verwendung.

¹⁶⁾ P. SCHVING und S. SABETAY, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 858 [1928].