

Afsangreaktionen kurzlebiger Radikale, IX<sup>1)</sup>

**Zum radikalisch induzierten Zerfall von Peroxycarbonsäure-estern:  
SH<sub>2</sub>-Reaktion und radikalisch katalysierte Fragmentierung  
als konkurrierende Mechanismen**

*Hans-Joachim Albert<sup>2)</sup>, Wilhelm P. Neumann<sup>\*3)</sup> und Klaus Schneider<sup>4)</sup>*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen und Lehrstuhl für  
Organische Chemie der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund-Eichlinghofen,  
August-Schmidt-Str. 6

Eingegangen am 5. Juni 1972

Der radikalische Zerfall von Perestern  $RC(O)-O-OC(CH_3)_3$ , R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1a–c**) wird durch Triäthylzinnhydrid sehr stark induziert. Als konkurrierende Mechanismen werden eine SH<sub>2</sub>-Reaktion und, als neuartiger Reaktionstyp, eine radikal-katalysierte Fragmentierung beobachtet. In beiden ist das Stannyl-Radikal angreifendes Agens, in einem Fall unter Spaltung der O–O-Brücke und Bildung der Stannylester **3a–c**, im anderen unter Bildung von R<sup>•</sup> + CO<sub>2</sub> +  $^{\bullet}OC(CH_3)_3$  und Rückgewinnung des angreifenden Radikals. Entstehende Produkte werden qualitativ und quantitativ bestimmt. Für **1c** ergibt sich aus Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten im Bereich 21–30° für SH<sub>2</sub>-Reaktion bzw. Fragmentierung bei 25°:  $\Delta G^+ = 22.7$  kcal/mol,  $\Delta S^+ = -19$  c. u. bzw. 22.4 kcal/mol, -12 c. u. — Bei **1a** überwiegt stets die SH<sub>2</sub>-Reaktion. In der Reihe **1a** < **1b** < **1c** tritt jedoch die konkurrierende katalysierte Fragmentierung immer stärker hervor und kann zur Hauptreaktion werden. Dissoziationsenergien und induktive Effekte von R, die Stereochemie der Übergangszustände, Temperatur und Polarität des Lösungsmittels haben hierauf beträchtlichen Einfluß.

**Reactions of Short-Life Radicals, IX<sup>1)</sup>**

**Radical-Induced Decomposition of Esters of Peroxycarboxylic Acids:**

**SH<sub>2</sub> Reaction and Radical-Catalysed Fragmentation as Competing Mechanisms**

The radical decomposition of peresters  $RC(O)-O-OC(CH_3)_3$ , R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1a–c**) is induced very strongly by triethyltin hydride. A SH<sub>2</sub> reaction and a radical-catalysed fragmentation (a new type of reaction) are found to be competing mechanisms here. In both cases the stannyl radical is the attacking species. In the former reaction, splitting of the O–O bridge occurs with formation of the stannyl esters **3a–c**. In the latter case R<sup>•</sup> + CO<sub>2</sub> +  $^{\bullet}OC(CH_3)_3$  are formed, while the attacking radical is recovered. All products have been identified and quantitatively determined. From half-life times and rate constants in the range of 21–30°, the following values have been calculated for the two competing reactions

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: *J. Hollaender, W. P. Neumann und G. Alester*, Chem. Ber. **105**, 1540 (1972).

<sup>2)</sup> H.-J. Albert, Diplomarbeit, Universität Gießen 1966.

<sup>3)</sup> W. P. Neumann, Erweiterte Fassung einer Section Lecture, IV. International Conference on Organometallic Chemistry, Bristol, 1969, Referat: Pure and Appl. Chem. **23**, 433 (1970).

<sup>4)</sup> K. Schneider, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen 1969; Teil der Dissertation, Universität Dortmund 1973.

at 25° in the case of **1c**: for the  $S_{H2}$  reaction  $\Delta G^\ddagger = 22.7$  kcal/mole,  $\Delta S^\ddagger = -19$  e. u.; for the fragmentation  $\Delta G^\ddagger = 22.4$  kcal/mole,  $\Delta S^\ddagger = -12$  e. u. ... With **1a**, the  $S_{H2}$  reaction dominates under all conditions. The importance of the competing catalysed fragmentation, however, increases greatly in the sequence **1a** < **1b** < **1c**, and can become the main reaction. Dissociation energies and inductive effects of R, stereochemistry of transition states, temperature, and polarity of solvents are found to be of considerable influence.

Induzierte radikalische Zerfallsreaktionen haben bisher bei Perestern von Carbonsäuren weit weniger Bedeutung erlangt als bei entsprechenden Diacylperoxiden<sup>5-7)</sup>.

Zwar sind seit den Untersuchungen von *Blomquist* und *Ferris* einige Fälle von Selbstinduzierung sowie von Induzierung des Zerfalls durch Äther, Alkohole und andere Stoffe<sup>7,8)</sup> bekannt geworden, jedoch erreichen die Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen nicht diejenige des Spontanzerfalls unter gleichen Bedingungen. Nach eingehenden Untersuchungen von *Rüchardt* et al.<sup>9,10)</sup> hat die Perester-Konzentration oder zugesetztes Styrol (als Radikalfänger) nur geringen Einfluß auf das Geschehen, der selbstinduzierte Zerfall tritt gegenüber dem Spontanzerfall zurück. Ein schneller induzierter Zerfall wurde von *Bartlett* et al. bei Diperoxyoxalsäure-di-tert.-butylester in Diisopropyläther beobachtet, verschiedene mögliche Mechanismen wurden zur Diskussion gestellt<sup>11)</sup>.

Wir berichteten<sup>12)</sup> über äußerst raschen Zerfall von Diacylperoxiden, induziert durch (nucleophile) Stannyl-Radikale  $R_3Sn^\cdot$ . Stets war der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine  $S_{H2}$ -Reaktion. Damit war die Frage aufgeworfen, ob  $R_3Sn^\cdot$ -Radikale auch bei Peroxycarbonsäureestern induzierten Zerfall auslösen können. Zur Klärung wählten wir die tert.-Butylester der Perbenzoësäure (**1a**), Peressigsäure (**1b**) und Peroxypivalinsäure (**1c**) aus, da deren Spontanzerfall unter verschiedenen Bedingungen gut untersucht ist (Übersichten bei l. c.<sup>5,6)</sup>).

Gaben wir Lösungen der Perester **1a** - **c** in Benzol bei 60° mit Triäthylzinnhydrid zusammen, so beobachteten wir raschen und exothermen Verbrauch des Peresters und

Tab. 1. Halbwertszeiten (min) der Peroxycarbonsäureester **1a** - **c** unter verschiedenen Bedingungen

$RC(O)-O-$ R	$OC(CH_3)_3$	spontan 60° <sup>13)</sup>	in $(C_2H_5)_3SnH$ 60°	in Benzol <sup>a)</sup> , 0.06 m, mit $(C_2H_5)_3SnH$
<b>1a</b>	$C_6H_5$	30000	< 1	— <sup>b)</sup>
<b>1b</b>	$CH_3$	500000	< 1	~ 180 (40°)
<b>1c</b>	$(CH_3)_3C$	300	< 1	18 (30°), 47 (21°)

<sup>a)</sup> Einzelheiten im Versuchsteil. <sup>b)</sup> Nicht bestimmt.

5) Übersicht: *Ch. Rüchardt*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

6) *Ch. Rüchardt*, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 830 (1970).

7) *K. U. Ingold* und *B. P. Roberts*, Free-Radical Substitution Reactions, J. Wiley, London 1971.

8) *A. T. Blomquist* und *A. F. Ferris*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3408, 3412 (1951).

9) *Ch. Rüchardt* und *H. Böck*, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).

10) *Ch. Rüchardt* und *J. Mayer-Ruthardt*, Chem. Ber. **104**, 593 (1971).

11) *P. D. Bartlett*, *E. P. Benzing* und *R. E. Pinecock*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1762 (1960).

12) *K. Rübsamen*, *W. P. Neumann*, *Ra. Sommer* und *U. Frommer*, Chem. Ber. **102**, 1290 (1969); dort weitere Zitate.

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

des Hydrids. Bei höheren Konzentrationen oder gar bei Zusammengabe der Reinsubstanzen sind diese Reaktionen, selbst bei gutem Rühren und im Thermostaten, äußerst heftig. Es liegt also klar ein induzierter Abbau des jeweiligen Peresters vor, die Halbwertszeiten (HWZ) sind gegenüber dem Spontanzerfall um den Faktor  $10^3$ – $10^5$  verkürzt, siehe Tab. 1.

Um möglichst übersichtliche Stoffbilanzen zu erhalten und Lösungsmittel-Einwirkungen auszuschließen, tropften wir den betreffenden Perester bei  $60^\circ$  unter gutem Rühren langsam in einen mehrfachen molaren Überschuß an Organozinnhydrid. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei nur von der Zutropfgeschwindigkeit abhängig. Dasselbe gilt für analoge Versuche im Thermostaten bei  $30^\circ$ , wo die Umsetzung ebenfalls sofort oder sehr kurz nach Beendigung der Zugabe beendet ist.

Tab. 2 gibt einen Überblick über die dabei entstehenden Substanzen. Die Ergebnisse ändern sich nicht wesentlich, wenn wir entsprechende Umsetzungen in Benzol oder Toluol ausführten, siehe Tab. 4.

Tab. 2. Stoffbilanzen von Umsetzungen der Perester **1a**–**c** mit überschüssigem Triäthylzinnhydrid bei  $60^\circ$  und  $30^\circ$  (mol-% pro mol Perester), ohne Lösungsmittel

Perester Temperatur	<b>1a</b> $60^\circ$	<b>1b</b> $60^\circ$	<b>1c</b>	<b>1a</b> $30^\circ$	<b>1b</b> $30^\circ$	<b>1c</b>
$\text{RCO}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	93	58	33	99	66	60
$\text{CO}_2$	7	41	66	1.4	34	40
RH	— a)	41	67	— a)	35	— a)
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	98	93	100–103 b)	94	96	102–104 b)
$\text{H}_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

a) Qualitativ bestimmt. b) Erläuterung siehe Versuchsteil.

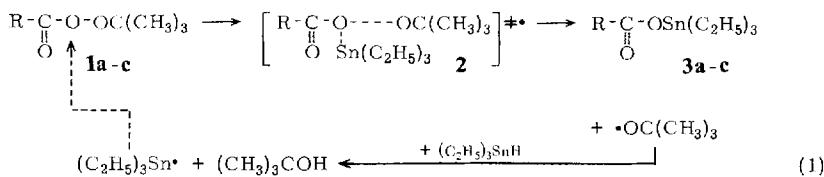
Außerdem entstehen pro mol Perester 0.004–0.12 mol Äthan. Dieses stammt nicht aus der Rekombination von Methyl-Radikalen, die vielleicht aus tert.-Butyloxy-Radikalen entstanden sein könnten: Ersetzen wir Triäthyl- durch Tributylzinnhydrid, so war kein Äthan mehr nachzuweisen, statt dessen jedoch n-Butan. Das Äthan stammt also aus der an sich bekannten Selbstzersetzung des Hydrids<sup>14)</sup>, wobei Dialkyl-polystannane entstehen. Solche fanden wir im nicht destillierbaren Rückstand des Reaktionsgemisches. Titration mit Jod und Abbau mit Chlor ergaben, daß im Mittel Tetrastannane vorliegen. Mitunter sind geringe Mengen an tert.-Butyloxy-Resten im nichtflüchtigen Rückstand IR-spektroskopisch nachweisbar. Sie sind jedoch nicht an Sn gebunden, denn mit Methanol wird aus dem Rückstand keinerlei tert.-Butylalkohol freigesetzt. Sicher ist, daß in unseren Versuchen mit überschüssigem Radikalfänger (Hydrid) keine Spaltung zu Methyl-Radikalen und Aceton auftritt.

Stannyl-Radikale greifen das acylseitige Sauerstoffatom der Peroxidbrücke an, spalten diese unter fast quantitativer Bildung des Stannylesters **3a** und eines tert.-Butyloxy-Radikals. Dieses wird vom überschüssigen Hydrid sofort abgefangen, wobei das Carbinol und ein neues Stannyl-Radikal entstehen. Es liegt also eine Radikalkettenreaktion vor. Sie ist stark exotherm<sup>15)</sup>: der Dissoziationsenergie der O–O-Bindung von

<sup>14)</sup> Übersicht: W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley, London 1970.

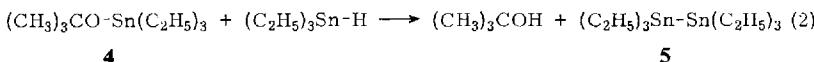
<sup>15)</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, J. Wiley, New York 1968.

ca. +38 kcal/mol<sup>15)</sup> steht die Bildungsenergie der Acyl-O-Sn-Bindung von ca. -95 kcal/mol<sup>16)</sup> gegenüber.  $\Delta H_R$  ist also ca. -57 kcal/mol.



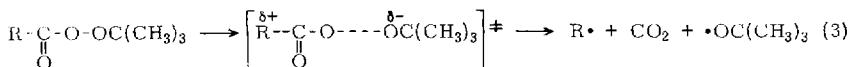
**a:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **b:** R = CH<sub>3</sub>; **c:** R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C

Ein zweiter denkbarer Reaktionsweg wäre der Angriff des Stannyl-Radikals am alkylseitigen O-Atom der Peroxid-Brücke. Hierbei würde aus **1a** das besser mesomeriestabilisierte Benzoyloxy-Radikal entstehen. Dieses müsste nach unseren früheren Erfahrungen<sup>12,14)</sup> sofort durch Hydrid zur Benzoesäure abgefangen werden, die mit weiterem Hydrid Stannylester **3a** und Wasserstoff bilden sollte. Das Auftreten von freien Benzoyloxy-Radikalen kann hier ausgeschlossen werden, da keinerlei H<sub>2</sub> nachzuweisen ist, siehe Tab. 2. Auf der anderen Seite müsste das Stannyl-Derivat **4** des tert.-Butylalkohols entstehen. Dieses ist jedoch nicht vorhanden. (Absichtlich zugesetztes Butylat **4** konnten wir wiederfinden.) Zusätzlich wiesen wir



durch getrennte Versuche nach, daß eine Reaktion nach (2)<sup>14)</sup> unter den oben genannten Bedingungen nicht eintritt. Es folgt also, daß der induzierte Angriff eindeutig auf der Acyl-Seite der Peroxid-Gruppe stattfindet. Dieser Mechanismus dürfte also dem beim Dibenzoylperoxid gefundenen gleichen. (Dort hatte <sup>18</sup>O-Markierung des Carbonylsauerstoffs ergeben, daß zumindest ganz überwiegend der benachbarte Peroxidsauerstoff angegriffen wird<sup>17)</sup>.)

Es fällt auf, daß aus dem Perbenzoat **1a** nebenher stets geringe Mengen an Benzol und  $\text{CO}_2$  entstehen (Tab. 2). Diese sind nicht durch den Mechanismus gemäß Gl. (1) zu erklären. Viel deutlicher wird das Auftreten von  $\text{CO}_2$  und RH in den Stoffbilanzen des Essigsäure- und Pivalinsäure-peresters **1b** und **c**. Auch bei diesen läuft eine  $\text{S}_{\text{H}}\text{2}$ -Reaktion gemäß Gl. (1) ab, jedoch nur zu ca. 58 bzw. 33% pro mol Perester. Daneben gewinnt eine andere Reaktion unter Decarboxylierung des Acyloxyrestes erheblich an Bedeutung<sup>18)</sup>. Sie erinnert sofort an die von *Bartlett* und *Hiatt*<sup>13, 19)</sup> postulierte, von *Rüchardt* et al. gründlich untersuchte<sup>5, 6, 9, 10)</sup> Fragmentierung gewisser Perester, Gl. (3).



Unter den hier untersuchten Perestern ist sie bisher nur für das Pivaloylderivat **1c** bekannt, für **1b** ungesichert und für **1a** völlig unbekannt geblieben<sup>5)</sup>.

<sup>16</sup> J. B. Rabinovich, V. J. Telnoi, P. N. Nikolaev und G. A. Razuvaev, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **138**, 852 (1961).

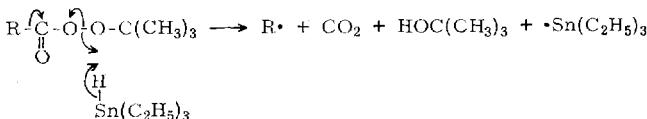
<sup>17)</sup> W. P. Neumann und K. Rübsamen, Chem. Ber. **100**, 1621 (1967).

<sup>18)</sup> Eine nachträgliche Decarboxylierung zunächst gebildeter Ester **3a–c** als Ursache des Entstehens von  $\text{CO}_2$  scheidet aus; **3a–c** sind in diesen Reaktionsmedien völlig stabil.

<sup>19)</sup> M. Szwarc in J. O. Edwards, Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience Publ., New York 1962.

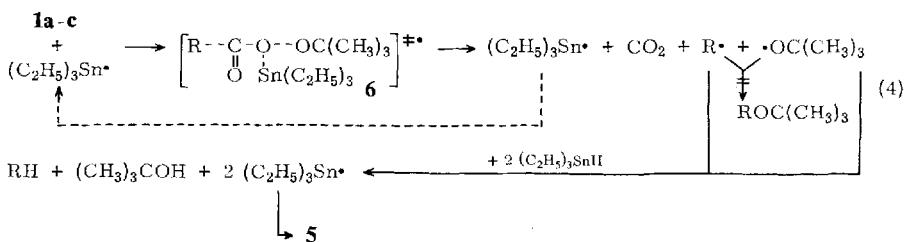
Sie verläuft bei **1c** spontan allerdings erst bei  $60^\circ$  mit einer HWZ von 300 min. Bei unseren Versuchen tritt die fragliche Reaktion sehr viel schneller ein und hat z. B. bei  $21^\circ$  in verdünnter Lösung nur noch eine HWZ von 74 min (siehe unten). Sie ist radikalisch: Selbst bei  $60^\circ$  findet bei Zugabe von 0.3 mol Galvinoxyl pro mol Perester unter sonst gleichen Bedingungen bis zum Verbrauch des Radikalfängers ( $\sim 200$  min) nur Spontanzerfall von **1c** ( $\sim 20\%$ ) statt. Dann setzt sofort der Zerfall ein, und in wenigen Minuten ist die Reaktion beendet (siehe Versuchsteil).

Damit scheidet auch ein zunächst denkbarer Alternativmechanismus, die molekulinduzierte Homolyse<sup>19a)</sup>, aus:



Dieser Mechanismus ist auch deshalb sehr unwahrscheinlich, weil eine hydrogenolytische Abspaltung von Alkoxygruppen durch Organozinnhydride sehr viel schärfere Bedingungen benötigt und nur bei sehr stark negativierten Alkoxygruppen, z. B. in  $R_3SnOR'$ , leichter verläuft<sup>14)</sup>.

Wichtig für die Deutung ist, daß aus **1a-c** keinerlei neue Produkte entstehen. Wir finden außer  $CO_2$  nur die Stabilisierungsprodukte der Radikale gemäß Gl. (3). Die Stabilisierung geschieht durch H-Abstraktion aus dem Hydrid. Außer dem Rekombinationsprodukt zweier Stannyl-Radikale, dem Distannan **5**, ist keinerlei weitere zinnhaltige Verbindung zu finden. Wir sehen nur einen Weg zur Erklärung dieser ungewöhnlich starken Induzierung einer Fragmentierung: Ein Stannyl-Radikal greift das Perestermolekül an, leitet die Fragmentierung ein, kann aber selbst kein stabiles Produkt bilden. Letzten Endes übt das Stannyl-Radikal also nur eine katalytische Wirkung aus, siehe Gl. (4):



Beim spontanen fragmentierenden Zerfall von Perestern, Gl. (3), fand man einen erheblichen Anteil von Käfigrekombination primär entstandener Radikale, z. B. 27%<sup>9)</sup> oder sogar 40–50%<sup>10)</sup>. Bei unseren Untersuchungen konnten wir keinerlei Käfigprodukte nachweisen, die nach Entweichen des  $CO_2$  durch Rekombination der hinterbleibenden Radikale, siehe Gl. (4), oder von Bruchstücken davon entstanden sein könnten. Insbesondere haben wir auf Äther  $R-O-C(CH_3)_3$  geprüft.

Die Katalyse *heterolytischer* Fragmentierungen durch Protonen bzw. Lewis-Säuren oder -Basen ist bekannt<sup>20)</sup>. Demgegenüber stellt die Umsetzung (4) ein klares (u. W.

<sup>19a)</sup> W. A. Pryor, Free Radicals, S. 119, MacGraw-Hill Book Company, New York 1968.

<sup>20)</sup> C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

das erste) Beispiel für eine *durch Radikale katalysierte homolytische Fragmentierung* dar.

### Zur Konkurrenz zwischen $S_{H2}$ -Reaktion und induzierter Fragmentierung

Die Produkte der Umsetzungen zwischen Perestern **1a–c** und Triäthylzinnhydrid konnten quantitativ erfaßt werden, siehe Tab. 2. Damit sind auch alle in meßbarem Umfang ablaufenden Reaktionen erfaßt<sup>21)</sup>. Hieraus folgt, daß beim Angriff des Stannyl-Radikals an ein Perestermolekül eine Konkurrenz zwischen der  $S_{H2}$ -Reaktion, Gl. (1), und der induzierten radikalischen Fragmentierung, Gl. (4), vorliegt. Senkung der Temperatur von 60 auf 30° begünstigt die  $S_{H2}$ -Reaktion, siehe Tab. 2. Zur weiteren Klärung dieser Konkurrenz und damit der beiden Teilreaktionen studierten wir die Kinetik im Falle des Peroxypivalinsäureesters **1c** im Bereich 21–30° in verdünnten benzolischen Lösungen. Tab. 3 enthält die Ergebnisse.

Durch einen Überschuß an Triäthylzinnhydrid erreichten wir eine Absenkung der Reaktionsordnung auf etwa 1 (bis zu >60% Umsatz) und damit eine leichtere Auswertung des Geschehens. Aus dem Verhältnis der Reaktionsprodukte der beiden konkurrierenden Reaktionen, Gl. (1) und (4), unter den Bedingungen der kinetischen Versuche folgt das Verhältnis der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese waren berechenbar, nachdem wir die Gesamtgeschwindigkeit anhand der  $CO_2$ -Entwicklung verfolgen konnten, siehe Tab. 3 (Einzelheiten im Versuchsteil).

Tab. 3. Kinetische Daten der konkurrierenden Umsetzungen von **1c** nach Gl. (1) bzw. (4) im Bereich 21–30°, 0,06 m in Benzol

	HWZ (min)	$k \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
$S_{H2}$ -Reaktion, Gl. (1)	51 (30°) 125 (21°)	2.28 (30°) 0.93 (21°)	17	22.7	–19
Fragmentierung, Gl. (4)	28 (30°) 74 (21°)	4.14 (30°) 1.56 (21°)	19	22.4	–12

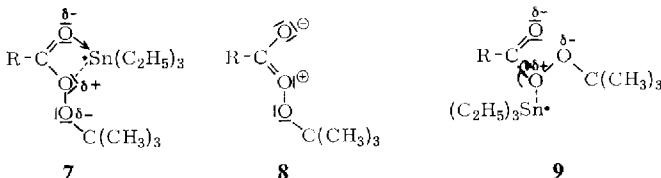
Die induzierte Fragmentierung läuft bei **1c** in verdünnter Lösung unter den gewählten Bedingungen rascher ab als die  $S_{H2}$ -Reaktion. Sie hat zudem den größeren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit im Bereich 21–30°. Überraschenderweise sind jedoch die Werte der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$ , die normalerweise die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bestimmen, in beiden Fällen fast gleich. Somit erhebt sich die Frage, ob die zunächst scheinbar gleichen Übergangszustände beider Reaktionen, **2** bzw. **6**, tatsächlich identisch sind. Entscheidend für die unterschiedliche Geschwindigkeit ist offensichtlich die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$ , siehe Tab. 3. Sie ist bei der induzierten Fragmentierung mit –12 e. u. noch kleiner als bei der spontanen radikalischen Fragmentierung desselben Peresters **1c**, +13 e. u.<sup>6)</sup>. Das entspricht dem höheren Ordnungsgrad des Übergangszustandes **6** im Falle der induzierten Fragmentierung, bedingt durch die Mitwirkung des Stannyl-Radikals. Noch

<sup>21)</sup> Kürzlich erschien, nach unserer ersten Mitteilung<sup>3)</sup>, eine Arbeit über photolytisch induzierten Perester-Abbau<sup>22)</sup>. Vorwiegend aus kinetischen Daten (Stoffbilanzen werden nicht angegeben) wird dort das ausschließliche Vorliegen einer  $S_{H2}$ -Reaktion angenommen.

negativer ist das Entropieglied allerdings im Falle der  $S_{H2}$ -Reaktion mit  $-19$  e. u. Daraus folgt für den betreffenden Übergangszustand **2** ein noch höheres Maß von Ordnung als im Falle von **6**. Zur Erfüllung dieser Forderung erscheint uns die Annahme vernünftig, daß der Übergangszustand der  $S_{H2}$ -Reaktion **2** planar sein muß.

Dies wird durch die Neigung des  $R_3Sn$ -Restes zur Pentakoordination begünstigt, indem bei Annäherung des Stannyl-Radikals an das Perestermolekül ein cyclischer Übergangszustand **7** (*cis*-Konfiguration von Stannyl- und Carbonylgruppe) erreicht wird. Überlappung der Orbitale der einsamen Elektronenpaare am O mit d-Orbitalen des Sn-Atoms ermöglicht eine Stabilisierung.

Ein weiteres Argument hierfür ist, daß für das Zustandekommen von **2** aus **1** ein nennenswerter Anteil der ebenen mesomeren Grenzform **8** nötig ist, die die Bindung des nucleophilen Stannyl-Radikals am Ester-O fördert. Feste Bindung des Radikals führt aber zum Stannylester **3**, siehe Gl. (1).

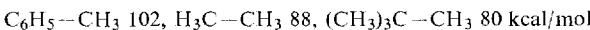


Für die Fragmentierung, Gl. (4), wird dagegen ein Übergangszustand **9** von geringerer Ordnung angenommen. Hier ist keine planare Anordnung nötig, das Entropieglied ist nicht so stark negativ. Die Annahme, daß die Spaltung der  $R-C$ - und der  $O-O$ -Bindung aus beliebiger Stellung zueinander, also bei Rotation um die  $C-O$ -Bindung in **9**, möglich ist, erscheint uns zulässig.

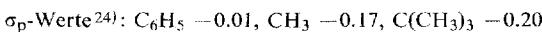
Es wurde diskutiert, ob die spontane Fragmentierung, Gl. (3), tatsächlich synchron oder aber in Stufen abläuft<sup>6)</sup>. In unserem Falle läßt sich aussagen, daß die Bindung  $R-CO$  nicht merklich später als die Bindung  $O-O$  gespalten werden kann. Andernfalls müßte nämlich zwangsläufig der sehr stabile Stannylester **3** der Carbonsäure entstehen (stark exotherme Reaktion).

Bestimmend für das Verhältnis von  $S_{H2}$ -Reaktion, Gl. (1), zur Fragmentierung, Gl. (4), sind mehrere Faktoren:

a) Die Fragmentierung wird gegenüber der  $S_{H2}$ -Reaktion begünstigt in der Reihenfolge **1a** < **1b** < **1c**, siehe Tab. 2, durch die in gleicher Reihenfolge absinkenden Dissoziationsenergien der zu spaltenden Bindung  $R-CO$ <sup>15,23)</sup>:



b) Im gleichen Sinne wächst die elektronenschiebende Wirkung von R, die nach Rüchardt<sup>5,6)</sup> wesentlich für das Zustandekommen des polaren Übergangszustandes, Gl. (3), und damit der spontanen Fragmentierung des Peresters ist:



c) Die ebene Konformation in **7** wird bei tieferer Temperatur wahrscheinlicher, die  $S_{H2}$ -Reaktion damit begünstigt. Demgegenüber wird bei höherer Temperatur

<sup>22)</sup> J. L. Brokenshire und K. U. Ingold, J. chem. Kinetics 3, 343 (1971).

<sup>23)</sup> Die in **1a-c** jeweils vorhandene Perester-Gruppe wird natürlich von Einfluß auf die Dissoziationsenergie sein, doch dürfte die relative Abstufung der Werte dieselbe bleiben.

<sup>24)</sup> Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Aufl., S. 167, Berlin 1970.

die Rotation um die C—O-Ester-Bindung, damit der Übergangszustand **9** und die Fragmentierung begünstigt. Alle Faktoren, die diese Rotation einschränken, verstärken die S<sub>H</sub>2-Reaktion. Hierzu gehört die Ausbildung von **8**, die Positivierung am O und somit raschere Bindung des nucleophilen Stannyl-Radikals (**7**).

d) Isobuttersäurenitril als polares Lösungsmittel fördert die Ausbildung von **8** und damit die S<sub>H</sub>2-Reaktion, Gl. (1), siehe Tab. 4.

Tab. 4. Fragmentierung von **1a**—**c**, 0.4 m, mit überschüssigem Triäthylzinnhydrid bei 60° nach Gl. (4), mol-% CO<sub>2</sub> pro mol Perester

Pcrest	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
in Benzol ( $\epsilon_{20^\circ} = 2.28$ ) <sup>25)</sup>	7.8	43.1	62.4
in Isobuttersäurenitril ( $\epsilon_{24^\circ} = 20.4$ ) <sup>25)</sup>	7.9	29.8	24.9

In Betracht gezogen werden kann auch eine Abstoßung der im polaren Solvens stärker negativ geladenen O-Atome in **9**, wodurch die für die S<sub>H</sub>2-Reaktion notwendige planare Anordnung **7** begünstigt würde. Die in der Reihenfolge **1a** < **1b** < **1c** zunehmende Donorwirkung der Reste R ist für Ausbildung von **7** günstig.

Wir danken Frau *A. Schäfer*, Herrn *H. Krämer* (GC) und Herrn *B. Niehues* für geschickte experimentelle Mitarbeit, wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für verschiedene Spektren, den Firmen *Schering AG*, *Wallace und Tiernan-Chemie* und *Elektrochemische Werke München* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Luftausschluß unter Argon ausgeführt. Bezüglich Einzelheiten vgl. frühere Mitteilungen<sup>12)</sup>. Zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Reaktionsprodukte wurden IR-, NMR- und Massenspektren, titrimetrische Methoden sowie gaschromatographische Untersuchungen herangezogen. — IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten Modell 125 bzw. 457 aufgenommen, NMR-Spektren mit dem Varian-Gerät A 60-D. Gasanalysen wurden massenspektrometrisch bzw. gaschromatographisch mit dem Perkin-Elmer-Gerät F 20 H (Integrator: D 26, Perkin-Elmer) durchgeführt. tert.-Butylalkohol wurde quantitativ mittels Eichkurve auf dem Perkin-Elmer-Gerät F 6 (Kapillare, 50 m PPG; Integrator: Vidar Autolab 6300) bestimmt, alle anderen Substanzen wurden auf dem Varian-Gerät 1840-3 quantitativ ermittelt.

*Ausgangssubstanzen:* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH wurde wie bekannt dargestellt<sup>26)</sup>, **1a**—**c** waren Handelsprodukte der Fa. Wallace und Tiernan und wurden auch unabhängig<sup>13,27)</sup> dargestellt. **1a**, **b** wurden unter Beachtung von Sicherheitsmaßnahmen<sup>26a)</sup> bei 70°/0.1 Torr bzw. 22°/1 Torr

<sup>25)</sup> *A. A. Margott und E. R. Smith*, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards Circular 514 (1951).

<sup>26)</sup> *A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach und H. J. Schlesinger*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2692 (1947); *G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. **7**, 366 (1957).

<sup>26a)</sup> Methoden d. Organ. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band 8 (Sauerstoff-Verbindungen III), S. 5ff., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.

<sup>27)</sup> *H. A. Staab, W. Rohr und F. Graf*, Chem. Ber. **98**, 1122 (1965).

<sup>28)</sup> *L. S. Silbert und D. Swern*, Analytic. Chem. **30**, 385 (1958).

destilliert, **1a–c** säulenchromatographisch gereinigt (an Aluminiumoxid neutral mit Petroläther 30–50°) und ihr Reinheitsgrad mittels DC, GC bzw. NMR überprüft bzw. bestimmt. Jodtitration zur Bestimmung des Peroxidgehaltes<sup>28)</sup> konnte reproduzierbar nur für **1a** angewendet werden.

*Umsetzungen von **1a–c** mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH im Molverhältnis 1:5 ohne Lösungsmittel bei 60 bzw. 30° (± 0,2°):* Zu 50 mmol reinem (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH wurden unter gutem magnetischem Rühren während 2–3 h jeweils 10 mmol Perester (**1a–c**) getropft (Mikro-Dosiertrichter mit Volumen-Ausgleich). Die Reaktionen sind exotherm. Die Gasentwicklung hängt nur von der Zutropfgeschwindigkeit ab. Danach wurde noch 1 h bei derselben Temp. gerührt. Entstehende Gase (CO<sub>2</sub>, RH je nach Versuchsbedingungen und Äthan) wurden in Büretten über Quecksilber aufgefangen. Die prozentuale Zusammensetzung des Gasgemisches wurde mittels quantitativer GC ermittelt; ≤ 0,1% sichere Nachweisgrenze (Bedingungen: Mit He als Trägergas: Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> auf 4 m Molekularsieb 5 Å bei –30°, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auf 4 m Chromosorb 102 bei 20° sowie Isobutan bei 120°. Prüfung auf Abwesenheit von H<sub>2</sub>: bei 0°, Trägergas N<sub>2</sub>). Im übrigen Reaktionsgemisch wiesen wir zunächst qualitativ tert.-Butylalkohol, überschüss. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn–Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sowie im Falle **1a** Benzol gaschromatographisch nach. Aus dem Destillat (bis Badtemp. 100°, 10<sup>–3</sup> Torr) wurden neben den obigen Substanzen die Stannylester **3a–c** isoliert und identifiziert. Im nun noch verbleibenden Rückstand konnten Polystannane nachgewiesen werden, im Mittel Tetrastannane. Dies folgt sowohl aus Titrationen mit J<sub>2</sub>/Benzol (Molekulargewicht ca. 825) wie auch aus Spaltung der Sn–Sn-Bindungen mittels Chlor in Methylchlorid bei –78°<sup>29)</sup>. Anschließende GC lieferte ein Verhältnis (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl : (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> = 1:1:1. Bei Erstellung der Stoffbilanzen gingen wir folgendermaßen vor: Distannan wurde gaschromatographisch bestimmt, überschüss. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH durch Titration mit Dichloressigsäure<sup>17)</sup>.

Da bei obiger Versuchsweise CO<sub>2</sub> teilweise gelöst bleibt, wurde es in Parallelversuchen mittels eines konstanten Argonstromes in eine mit definierter überschüss. Menge carbonatfreier 0,1 n NaOH beschickte Waschflasche geleitet, mit BaCl<sub>2</sub> gefällt und anschließend mit 0,1 n Oxalsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Nunmehr war es möglich, die Stannylester **3a–c** (die Destillation liefert für quantitative Bestimmung zu ungenaue Werte) titrimetrisch mittels 0,1 n methanolischer KOH quantitativ direkt im Reaktionsgemisch zu erfassen. Diese Lösung wurde mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt und anschließend sogleich tert.-Butylalkohol gaschromatographisch mit n-Octan als innerem Standard mittels einer Eichkurve bestimmt. Ergebnisse siehe Tab. 2. (Eigentlich sollten die tert.-Butylalkohol-Werte maximal 100% ergeben. Die Abweichungen sind durch die große Neigung zum Tailing erklärlich.)

Gasanalyse der Umsetzung von **1b** mit (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnH im Molverhältnis 1:4 bei 60° [mol-% pro mol Perester]: 0,0 Äthan, 3,9 n-Butan, 43,6 CO<sub>2</sub>, 41,9 CH<sub>4</sub>.

*Umsetzungen von **1a–c** mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH im Molverhältnis 1:5 im Lösungsmittel bei 60° (± 0,2°):*

a) *In Benzol:* 10 mmol Perester und 50 mmol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH wurden in 25 ml absol. Benzol analog zur obigen Versuchsbeschreibung umgesetzt. Da sich CO<sub>2</sub> und **3a–c** jeweils zu 100% ergänzen (andere carbonylhaltige Produkte werden nicht gebildet), wurde nur CO<sub>2</sub> quantitativ bestimmt. Ergebnisse siehe Tab. 4.

b) *In Isobutyronitril:* Ansatz und Aufarbeitung analog a). Ergebnisse siehe Tab. 4.

#### Kontrollversuche

a) *Methanolyse von Rückständen der Umsetzungen **1a–c** mit Organozinnhydriden:* Die nach obiger Versuchsbeschreibung in Parallelversuchen erhaltenen Rückstände wurden mit über-

<sup>29)</sup> W. P. Neumann und J. Pedain, Liebigs Ann. Chem. **672**, 34 (1964).

schüss. Methanol unter Rückfluß gekocht. Hierbei müßten an Zinn gebundene tert.-Butyloxyreste<sup>14)</sup> als tert.-Butylalkohol freigesetzt werden. In keinem der so behandelten Rückstände konnten wir tert.-Butylalkohol gaschromatographisch nachweisen.

b) Eine Mischung von 6.10 g (29.5 mmol)  $(C_2H_5)_3SnH$  und 2.8 g (10.0 mmol)  $(C_2H_5)_3SnOC(CH_3)_3$  wurde 4 h auf 70° erhitzt. Es konnte gaschromatographisch kein tert.-Butylalkohol nachgewiesen werden.

*Versuche zur Kinetik:* Bei 30 bzw. 21° ( $\pm 0.2^\circ$ ) wurden 5 mmol **1c** mit 25 mmol  $(C_2H_5)_3SnH$  in 75 ml absol. Benzol jeweils sofort zusammengegeben, wobei alle Partner genau vortemperiert waren. (Bei höherer Temperatur läuft die Reaktion für die gewählte Analysenmethodik zu schnell, siehe auch Tab. I.) Da die  $CO_2$ -Entwicklung für den Zerfall des Peresters **1c** charakteristisch ist, verfolgten wir die Gesamtgeschwindigkeit anhand der  $CO_2$ -Mengen in Abhängigkeit von der Zeit (Titration nach obiger Vorschrift). Da von Reaktionsbeginn an die Lösung von einem starken Argonstrom ständig durchspült wurde, konnte (durch Vergleichsversuche) sichergestellt werden, daß entstehendes  $CO_2$  sofort ausgetrieben wurde. Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten wurden aus  $\log (V_e - V_t/V_e)$  gegen  $t$ -Diagrammen<sup>30)</sup> nach Umrechnung der Titrationswerte in Volumina ( $V_t$  = entstandene Gasvolumina,  $V_e$  = Endvolumen) bestimmt. Die Reaktionen setzten in dieser verdünnten Lösung nach 5–10 min ein und lieferten dann im genannten Diagramm Geraden bis zu  $\geq 60\%$  Umsetzung. Aus diesen ermittelten wir für 30° eine HWZ von 18 min und für 21° von 47 min. Bei 30° erhielten wir unter diesen Bedingungen ein Produktverhältnis von  $CO_2$ : Stannylester = 64.6%: 35.4%, bei 21° von 62.7%: 37.3%, wodurch das Verhältnis von Fragmentierung (siehe Gl. 4):  $SH_2$ -Reaktion (Gl. 1) wiedergegeben wird. Nach diesen Anteilen schlüsselten wir die erhaltenen Gesamthalbwertszeiten auf. Mit den so erhaltenen Teilhalbwertszeiten waren bei Annahme einer Reaktion pseudoerster Ordnung die Aktivierungsgrößen berechenbar, Ergebnisse siehe Tab. 3. Für die  $\Delta S^+$ -Werte ergibt sich mittels Ausgleichsrechnung eine Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  (relat.). Weitere Untersuchungen, insbesondere über die Konzentrationsabhängigkeit, sind im Gange.

*Hemmung von Reaktion (4) durch Radikalfänger:* Gibt man bei Raumtemp. 5 mmol **1c** und 25 mmol  $(C_2H_5)_3SnH$  in 25 ml absol. Benzol (0.2 m, bezogen auf den Perester) mit 1.5 mmol krist. Galvinoxyl zusammen und bringt das Reaktionsgemisch in einen Thermostaten von 60°, so läßt sich die Reaktion anhand der  $CO_2$ -Entwicklung verfolgen. Aus dem oben erwähnten Diagramm läßt sich nach Extrapolieren der Geraden die HWZ des Zerfalls von **1c** mit 317 min ermitteln. Es liegt also ausschließlich Spontanzerfall vor (HWZ<sub>60°</sub> = 300 min, siehe Tab. I). Nach etwa 200 min setzt rasche  $CO_2$ -Entwicklung ein und ist etwa 12 min später beendet. Der Farbumschlag zeigt den Verbrauch von Galvinoxyl an.

<sup>30)</sup> A. Frost und R. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.