

Christoph Rüchardt und Hans Schwarzer

Organische Peroxyde, III¹⁾

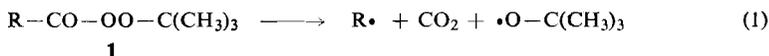
Der thermische Zerfall von Cycloheptatrien- und Norcaradien-percarbonsäure-tert.-butylestern²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

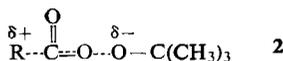
(Eingegangen am 14. Dezember 1965)

Der äußerst zersetzliche Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester (3) ließ sich nur unterhalb -20° isolieren und charakterisieren. Die Geschwindigkeit und die Produkte des thermischen Zerfalls werden durch homolytische Fragmentierung und begleitende, über eine α -Lacton-Zwischenstufe verlaufende induzierte Zersetzung gedeutet. 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (7) und 7*H*-Cycloprop[*a*]acenaphthylen-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (9) thermolysieren erst oberhalb 120° unter einfacher Spaltung der Peroxybindung im *RG*-bestimmenden Schritt.

Bartlett und *Hiatt* stellten als erste fest, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des tert.-Butylperacetats (1, R = CH₃) durch α -Phenyl-, α -Vinyl- oder α -Alkyl-Substituenten im Säurerest bis zu 100000-fach gesteigert wird^{3,4)}. Sie deuteten diesen Befund durch radikalische Fragmentierung dieser Perester unter gleichzeitiger Spaltung der Peroxybindung und Decarboxylierung im *RG*-bestimmenden Schritt (Gl. 1). Die Stabilität des Radikals R trägt bereits zur



Energiesenkung des Übergangszustandes bei und schlägt sich daher in einer Erhöhung der Zerfalls-Konstante nieder. Anschließend wurde beobachtet⁵⁾, daß die Fragmentierungsgeschwindigkeiten kernsubstituierter Phenylperessigsäure-tert.-butylester (1, R = X-C₆H₄-CH₂-) einer Brownschen σ^+ -Beziehung⁶⁾ gehorchten. Dies wurde durch einen polaren Effekt im Übergangszustand der Thermolyse gemäß 2 gedeutet^{5,7)}.



1) Als Mitteil. I und II dieser Reihe zählen: 1^{a)} *R. Hecht* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **96**, 1281 (1963); 1^{b)} *C. Rüchardt* und *R. Hecht*, Chem. Ber. **97**, 2716 (1964).

2) Aus der Dissertat. *H. Schwarzer*, Univ. München 1964. Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung in Heidelberg vom 9.–14. Sept. 1963 und im Dechema-Arbeitsausschuß „Kinetik und Reaktionsmechanismen“ am 28. März 1963.

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

4) Für eine Zusammenfassung über nicht katalysierte Peresterzersetzen s. *C. Rüchardt*, Fortschr. chem. Forsch. 1966, im Druck.

5) 5^{a)} *P. D. Bartlett* und *C. Rüchardt*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960); 5^{b)} *C. Rüchardt* und *S. Eichler*, Chem. Ber. **95**, 1921 (1962).

6) *L. M. Stock* und *H. C. Brown* in *V. Gold*, Advances in Physical Organic Chemistry, Bd. 1, S. 35, Academic Press, London, New York 1963, und dort zitierte Literatur.

7) s. *A. Streitwieser* und *C. Perrin*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4938 (1964); *E. M. Kosower* und *I. Schwager*, ebenda **86**, 5532 (1964); für eine Kritik an dieser Deutung, s. jedoch l. c.⁴⁾

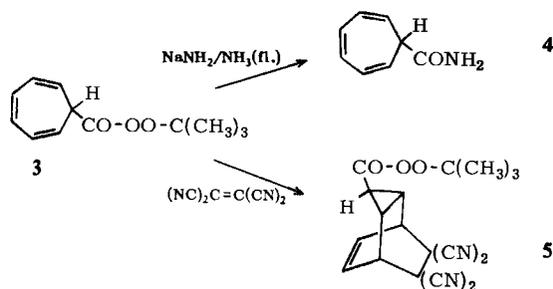
Da Radikal-Stabilität und Carbonium-Ionen-Stabilität meist parallel laufen, wurde unsicher, inwieweit die von Bartlett und Hiatt³⁾ beobachtete Reaktivitätsreihe durch unterschiedliche Radikal-Stabilität von R• (s. Gl. 1) oder durch einen polaren Effekt gemäß 2 verursacht wurde. Wir synthetisierten deshalb Perester 1, deren Reste R als Carbonium-Ion bzw. Radikal möglichst unterschiedlich stabilisiert sind.

Als erstes Beispiel bot sich der Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester (3) an, da das Cycloheptatrienylium-Ion als 6π -System aromatische Mesomerie besitzt, nicht aber das Radikal⁸⁾. Es schien sogar möglich, daß in diesem Beispiel ein Übergang von der radikalischen zur ionischen Fragmentierung in CO₂, tert.-Butylat-Anion und CO₂ erfolgt⁹⁾, da ähnliche Fragmentierungen in der Tropyliiden-Reihe bekannt waren¹⁰⁾.

Darstellung und Charakterisierung des Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylesters (3)

Isomerenfreier Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester wurde durch Photolyse von Diazoessigester in Benzol bereitet¹¹⁾ und in das Säurechlorid übergeführt¹²⁾. Zur Sicherung der Einheitlichkeit des Präparats dienten NMR-Spektrum und krist. Derivate. Die Darstellung des tert.-Butylperesters 3 aus dem Säurechlorid mit Pyridin und tert.-Butylhydroperoxyd gelang erst, als man die Synthese bei -50° in Petroläther unter streng definierten Bedingungen durchführte, wobei vor allem lokaler Überschuß von Säure vermieden wurde⁹⁾. Tieftemperatur-Chromatographie der Reaktionslösung über neutralem Aluminiumoxyd in Petroläther und Abziehen des Lösungsmittels bei -50° im Hochvakuum lieferte den Perester mit 55–95% Ausbeute. Schon bei der Schmelztemperatur (-8 bis -5°) begann die Zersetzung, die bei 25° in heftiges Verpuffen übergehen konnte. Eine Charakterisierung durch Elementaranalyse war daher ausgeschlossen.

Der Sicherung der Struktur dienten deshalb NMR- und IR-Spektren. Letzteres besaß die charakteristische Perester-Carbonylbande bei $1765/\text{cm}^3$, ersteres unterschied sich von dem des Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters nur durch das



8) s. z. B. J. D. Roberts, A. Streitwieser und C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 (1952).

9) s. a. C. Rüchardt und H. Schwarzer, Angew. Chem. **74**, 251 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 217 (1962); Chem. Ber. **99**, 1878 (1966).

10) K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5461 (1959).

11) G. O. Schenck und H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **584**, 221 (1953).

12) M. J. S. Dewar und R. Pettit, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2021.

zusätzliche Signal der tert.-Butyl-Protonen und das Fehlen der Äthyl-Signale. Außerdem wurde der Perester in flüss. NH_3 mit NaNH_2 zu 93% in das schmelzpunktreine Amid **4** und mit Tetracyanäthylen bei -20° zu 80% in das analysenreine, stabile Diels-Alder-Addukt übergeführt, für das wir Struktur **5** annehmen^{12a)}.

Thermischer Zerfall

In verdünnter Lösung war der Perester **3** wesentlich stabiler als in reiner Form, die Halbwertszeit bei 25° lag aber in der Größenordnung weniger Minuten. Kinetische Messungen durch Verfolgen der Intensitätsabnahme der Carbonylbande schieden daher aus; wir bedienten uns der volumetrischen CO_2 -Bestimmung.

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Ergebnisse können nur als Näherungswerte akzeptiert werden. Obwohl die CO_2 -Ausbeute in den meisten Fällen 50% nicht erreichte, war für die Einzelkinetik die erste Ordnung angenähert erfüllt (Abbild. S. 1869).

Tab. 1. Zerfall des Peresters **3** bei 10.3° , verfolgt anhand der CO_2 -Entwicklung

Lösungsmittel	Konz. ^{a)} in Mol/l	$10^4 k$ (sec^{-1})	Ausb. % CO_2
Chlorbenzol	0.3	3.6	32
Chlorbenzol	1.1	4.1	40
Chlorbenzol	1.3	4.8	42
Chlorbenzol ^{b)}	0.2	3.1	40
Tetralin	0.2	2.2	64
Methanol	0.2	13.6	34
Methanol	0.2	13.5	17

^{a)} Eine genauere Konzentrations-Bestimmung war wegen der unbefriedigenden Wägegenauigkeit nicht möglich, s. Versuchsteil.

^{b)} Zusatz von 5 Gew.-Proz. Styrol zum Lösungsmittel.

Die relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit der RG und die Tatsache, daß Lösungen des zerfallenden Peresters selbst bei Raumtemperatur Styrol glatt polymerisierten, sprechen für einen homolytischen Zerfall. Die Größe der RG -Konstante — sie wird unter den bisher bekannten Perestern nur vom Azodicarbonsäure-äthylester-tert.-butylperester übertroffen^{4,13)} — legt eine homolytische Fragmentierung (Gl. 1) als Mechanismus nahe. Das Ansteigen der RG -Konstante mit der Konzentration in Chlorbenzol und das Absinken bei Zusatz von Styrol bzw. in Tetralin, einem guten H-Donator als Solvens, sowie die Lösungsmittel und Konzentrations-Abhängigkeit der CO_2 -Ausbeute weisen darauf hin, daß der Spontanzerfall in wechselndem Umfang von induzierter Zersetzung begleitet ist.

Inwieweit die erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit in Methanol auf dessen Polarität oder auf den in diesem Lösungsmittel besonders ausgeprägten induzierten Zerfall zurückzuführen ist, wurde nicht entschieden. Die besonders niedrigen CO_2 -Ausbeuten

^{12a)} s. M. J. Goldstein, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4417.

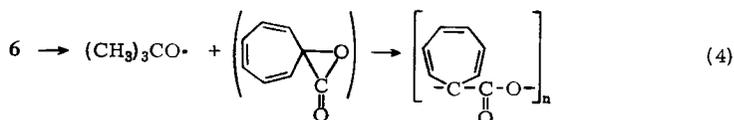
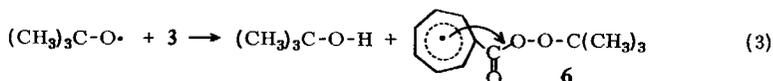
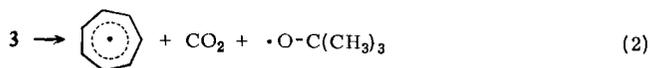
¹³⁾ P. D. Bartlett in J. O. Edwards, Peroxide Reaction Mechanisms, S. 1, Interscience Publ., New York 1962.

sprechen für die zweite Möglichkeit; aus Analogiegründen¹⁴⁾ sollte man aber auch einen Einfluß der Solvenspolarität erwarten. Die Produktanalyse sollte ein klares Bild vermitteln.

Als eine etwa 0.3 *m* Lösung des Peresters **3** in Chlorbenzol bei 10–20° zersetzt wurde, isolierte man 0.24–0.32 Moläquiv. CO₂ (Adsorption an Natronasbest) und 0.69 Moläquiv. tert.-Butylalkohol aber kein Aceton (gaschromatographisch). Im IR-Spektrum des Rückstandes stellte man noch eine Perester-Carbonylbande bei 1780/cm fest, die beim Erhitzen auf 135° langsam verschwand. Hierbei entwichen weitere 0.1 Moläquiv. CO₂ und es entstanden 5% Aceton. Nach Ausziehen mit *n*/10 NaOH (Nachweis von 0.11 Moläquiv. Säure durch Rücktitration) besaß der Neutralanteil das mittlere Molekulargewicht 581 (Osmometer) und absorbierte im IR bei 1720/cm. Durch das Verseifungsäquivalent wurden 0.47 Moläquiv. Estergruppen erfaßt, womit 95–99% der Carboxylgruppe des Peresters bestimmt waren.

Den Schlüssel zum Verständnis dieser Ergebnisse bieten die hohe Zerfallsgeschwindigkeit von **3** und die für tert.-Butyloxy-Radikale in Chlorbenzol ungewöhnlich hohe Ausbeute an tert.-Butylalkohol¹⁵⁾. Die niedrige Reaktionstemperatur kann nicht allein für das Ausbleiben des Radikalzerfalls in Aceton verantwortlich sein. Als einziger in der Lösung vorhandener guter H-Donator für die tert.-Butylalkohol-Bildung kommt aber der Perester **3** selbst mit seinem Wasserstoff in 1-Stellung in Frage.

Wir nehmen daher an, daß primär radikalische Fragmentierung (Gl. 2) erfolgt, für deren hohe *RG* entweder die Stabilität des Cycloheptatrienyl-Radikals¹⁶⁾ oder ein besonders günstiger polarer Effekt gemäß **2** verantwortlich ist. Das reaktive tert.-Butyloxy-Radikal leitet eine Kettenreaktion ein, indem es einem weiteren Molekül **3** das H-Atom in 1-Stellung entreißt (Gl. 3).



Das Radikal **6** erleidet durch intramolekulare radikalische Substitution an der Peroxybindung¹⁷⁾ Zerfall in ein neues tert.-Butyloxy-Radikal und ein α -Lacton, das rasch in polymeren Ester übergeht (Gl. 4). Der gleiche induzierte Zerfall wurde jüngst von *Bartlett* für den Perisobuttersäure-tert.-butylester wahrscheinlich ge-

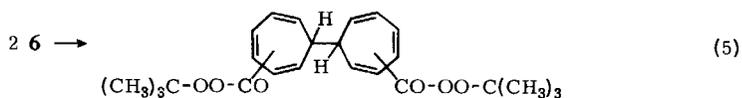
¹⁴⁾ C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1871 (1966), nachstehend.

¹⁵⁾ s. bei Ch. Walling, Free Radicals in Solution, S. 469ff., John Wiley, New York 1957.

¹⁶⁾ G. Vincow, M. L. Morell, W. V. Volland, H. J. Dauben und F. R. Hunter, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3527 (1965).

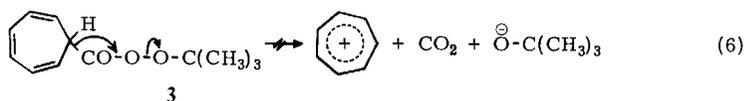
¹⁷⁾ E. R. Bell, F. F. Rust und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 337 (1950); F. R. Mayo und A. A. Miller, ebenda **80**, 2480 (1958); Ch. Walling und E. S. Savas, ebenda **82**, 1738 (1960).

macht^{18,4,13}). Das tert.-Butyloxy-Radikal aus Gl. (4) geht wieder in Reaktion (3) ein. Als Kettenabbruchreaktion nehmen wir die Dimerisation der relativ stabilen Radikale **6** an¹⁶), wobei ein stabiler dimerer Perester entstehen sollte (Gl. 5). Perester von Vinylcarbonsäuren^{4,19}) bzw. der zu **3** isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren²⁰) zerfallen erst ab etwa 120°, der Nachweis eines stabilen Peresters beim Zerfall ist eine Bestätigung.



In Übereinstimmung hiermit stieg die CO₂-Ausbeute in Tetralin auf 64% und in Cycloheptatrien als Lösungsmittel gar auf 82% an. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich um gute H-Donatoren, die den Kettenschritt (3) und damit den induzierten Zerfall unterdrücken. Beim Zerfall in Cycloheptatrien bildeten sich außerdem 64% Bitropyl. Die Abweichungen der Kinetik und das hohe Molekulargewicht des gebildeten Esters werden durch diesen Mechanismus ebenso verständlich wie die ausbleibende Acetonbildung.

Die eingangs gestellte Frage, ob beim Zerfall von **3** mit der Homolyse bereits heterolytische Fragmentierung (Gl. 6) konkurrieren kann, ließ sich durch eine Zersetzung in Methanol beantworten. Es entstanden dabei 17–34% CO₂ und 79% tert.-Butylalkohol, aber *kein* Tropyl-methyläther, obwohl gaschromatographisch weniger als 3% dieser Verbindung erfassbar gewesen wären. Selbst die Aussicht auf Gewinn an Solvatationsenergie führte daher *nicht* zu einer Bevorzugung der Heterolyse.



2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (**7**) und 7H-Cycloprop[alacena]phthylen-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (**9**)

Die große Zerfallsfreudigkeit von **3** warf die Frage auf, ob auch Perester mit der isomeren Norcaradien-Struktur wie z. B. **7** homolytisch fragmentieren oder unter einfacher Spaltung der Peroxydbindung zerfallen^{3,4}). Eine Fragmentierung wäre zu erwarten, wenn mit der Spaltung der Peroxydbindung eine Öffnung des Dreirings gekoppelt wäre, so daß direkt das stabile Benzo-cycloheptatrienyl-Radikal **8**²¹) entstehen würde. Ähnlich könnte aus dem Perester **9** das stabile Perinaphthenyl-Radikal **10**²²) hervorgehen.

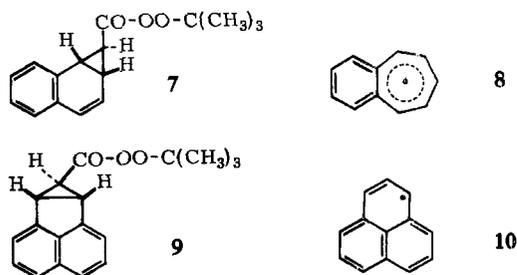
¹⁸) P. D. Bartlett und L. B. Gortler, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1864 (1963) und zit. Lit.

¹⁹) G. D. Dupré, Ph. D. Thesis, University of Connecticut 1963.

²⁰) P. D. Bartlett, Privatmitteil.

²¹) D. Meuche, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **41**, 57 (1958); G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, ebenda **43**, 1243 (1960).

²²) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 164, John Wiley, New York 1961; D. H. Reid, Chem. and Ind. **1956**, 1504.



Die Perester **7** und **9** erwiesen sich als sehr stabil. *RG*-Konstanten und Aktivierungsparameter stimmen mit denen des Peressigsäure-tert.-butylesters (**1**, $\text{R}=\text{CH}_3$)³⁾ bzw. der Perester prim. Carbonsäuren⁴⁾ weitgehend überein (s. Tab. 2 und Fußnote⁴⁾).

Tab. 2. Thermolysegeschwindigkeit der Perester **7**, **9** und **1** ($\text{R}=\text{CH}_3$)³⁾ in inerten Lösungsmitteln bei 120°

Perester	Lösungsmittel	$10^4 k_1$ (sec^{-1})	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger ($\text{cal/Grad}\cdot\text{Mol}$)
1 , $\text{R} = \text{CH}_3$) ³⁾	Chlorbenzol	1.5	38	17
7	Äthylbenzol	0.95	35.3	12
9	Äthylbenzol	0.95	36.7	15

Die Geschwindigkeitsdaten der Tab. 2 sprechen für eine einfache Peroxyd-Homolyse im *RG*-bestimmenden Schritt. Vermutlich ist der direkte Zerfall in die Radikale **8** und **10** entropiemäßig zu ungünstig. Dennoch decarboxylieren **7** und **9** bei 120° zu 93%.

Die *RG*-Konstanten bieten noch einen Beitrag zur Diskussion um die Existenzfähigkeit aliphatischer Acetoxy- bzw. Acyloxy-Radikale im allgemeinen²³⁾. Der geringe Unterschied der Zerfallsgeschwindigkeit des tert.-Butyl-peracetats³⁾, der Perester prim. Carbonsäuren^{4, 24)} und der Perester **7** und **9** spricht dafür, daß in allen Fällen der *RG*-bestimmende Schritt identisch ist, also einfache Peroxyd-Homolyse erfolgt. Bei einem Fragmentierungsmechanismus (ohne gleichzeitige Öffnung des Dreiringes) müßten die Perester **7** und **9** langsamer zerfallen, da die geringe Bildungstendenz der Cyclopropylradikale^{25, 26)} gegenüber prim. Alkylradikalen reaktionsverzögernd wirken sollte.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Max-Buchner-Forschungstiftung für die großzügige Bereitstellung eines Stipendiums.

²³⁾ M. J. Goldstein, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1601; T. W. Koenig und W. D. Brewer, ebenda 1965, 2773.

²⁴⁾ C. Rüchardt und R. Hecht, Chem. Ber. 98, 2460 (1965).

²⁵⁾ s. z.B. Übersicht bei N. Yu. Lukina, Russ. Chem. Rev. 31, 419 (1962).

²⁶⁾ H. Hart und D. P. Wyman, J. Amer. chem. Soc. 81, 4891 (1959).

Beschreibung der Versuche

1. Synthesen der Perester und Vergleichsproben

*Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester*¹¹⁾: Aus der Photolyse von jeweils 100 g (0.88 Mol) *Diazoessigsäure-äthylester* in 1 l Benzol mit einer Osram-Quecksilberdampfampe Hg H 450 bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (3–4 Tage) isolierte man durch Destillation 28–43 g (20–30%, Lit.¹¹⁾: 30%) des *Esters* mit Sdp._{0.04} 44–45° (Lit.¹¹⁾: 50–52°/0.1 Torr) und n_D^{20} 1.5049 (Lit.¹¹⁾: 1.5053).

Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-chlorid wurde über die *Carbonsäure*¹²⁾ und deren Behandlung mit *Thionylchlorid*¹²⁾ mit 55–60% Ausb. erhalten, Sdp._{0.8} 48–49° (Lit.¹²⁾: 46–47°/0.5 Torr). Das mit konz. Ammoniak erhaltene Amid¹²⁾ war mit einem direkt aus dem Ester mit NH₃-nachgesättigtem konz. Ammoniak¹¹⁾ erhaltenen Präparat in Schmp. (140.5–141.5°; Lit.¹²⁾: 141°) und Spektren identisch. Die saure Verseifung des Amids lieferte wieder nicht isomerisierte Säure zurück (Spektrenvergleich).

Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester (3): 10 mMol absol. *Pyridin* und 10 mMol entwässertes *tert.-Butylhydroperoxyd* wurden in 25 ccm Petroläther (40–50°) unter Stickstoff in einem Dreihalskolben mit Rühraufsatz, Tropftrichter und Gasauslaß auf –50° gekühlt. Unter kräftigem Rühren tropfte man in 15 Min. bei –50° 1.55 g des vorstehenden *Säurechlorids* in 25 ccm Petroläther ein. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurde bei –50° über 10 cm neutralem Aluminiumoxyd (Säulendurchmesser 1.5 cm) chromatographiert und mit 50–80 ccm Petroläther eluiert. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei –40 bis –50° hinterblieben 55–95% farbloses, langsam zu Nadeln mit Schmp. –8 bis –5° (Zers.) kristallisierendes Öl. Über Trockeneis ist die Verbindung mehrere Tage lagerfähig. Für Wägungen wurde der vereiste Kolben mit dem Perester rasch mit Aceton von –20° abgespült, kurz trocken gewischt und rasch gewogen, ohne daß Erwärmen auf über –10° erfolgte. Nach Blindversuchen war der hiermit verbundene Wägefehler \pm 50 mg.

IR (in CCl₄, –30°): 1765 (C=O); 855/cm (O–O).

NMR (–20°, CCl₄, TMS innerer Standard): Singulett bei 8.75 τ (tert.-Butylgruppe).

Tetracyanäthylen-Addukt 5: 1.09 g (5.2 mMol) 3 und 1.18 g (9.3 mMol) *Tetracyanäthylen* wurden bei –20° 45 Stdn. in 10 ccm THF aufbewahrt. Es hatten sich 1.38 g (80%) 5 als gelber Niederschlag mit Schmp. 159° (Zers.) abgeschieden. Eine Analysenprobe wurde mit wenig frischem THF farblos gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. CO-Bande bei 1770/cm (Preßling.)

C₁₈H₁₆N₄O₃ (336.3) Ber. C 64.27 H 4.80 N 16.66 Gef. C 64.54 H 5.02 N 16.95

Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-amid (4) aus 3: Zu einer farblosen *Natriumamid*-Suspension aus 125 mg Natrium (5.4 mg-Atom) in 30 ccm flüss. Ammoniak wurden bei –60° unter kräftigem Rühren 445 mg (2.15 mMol) 3 in 20 ccm absol. Äther getropft. Nach 12stdg. Stehenlassen bei –50° dampfte man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab, fügte 20 ccm konz. Ammoniak zum Rückstand und entzog durch Perforieren mit Benzol der wäßr. Phase 265 mg (93%) 4, das nach einmaligem Umlösen aus verd. Äthanol bei 140–141.5° (Lit.¹²⁾: 141°) schmolz, ohne Depression im Misch-Schmp.

1-Methoxy-cycloheptatrien-(2.4.6) wurde nach *Doering* und *Knox*²⁷⁾ in 55-proz. Ausb. mit Sdp.₁₇ 45–46° (Lit.²⁸⁾: 67–70°/20 Torr) und n_D^{20} 1.5111 erhalten. Die Verbindung war gaschromatographisch über 99% rein (2-m-Säule, Silikonöl 550 auf Firebrick, 76°).

²⁷⁾ W. v. E. Doering und L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 (1954).

²⁸⁾ J. Cimmamon und K. Weiss, J. org. Chemistry **26**, 2644 (1961).

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): Um 3.41 τ (t, breit); um 3.91 τ (2 Multipletts); um 4.64 τ (q, breit); 6.67 τ (s); 6.75 τ (teilw. verdecktes Multiplett).

2.3-Benzonorcaradien-(2.4)-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (7) wurde aus der Säure²⁹⁾, wie beschrieben, nach der Imidazolid-Methode von Staab^{1a,30)} bereitet.

7H-Cycloprop[a]acenaphthylen-carbonsäure-(7)³¹⁾: Verbesserte Vorschrift: Zu 80 g (0.53 Mol) Acenaphthylen, 1 g Kupferschliff und 65 ccm Dekalin tropfte man bei 150° unter Stickstoff mit kräftigem Rühren innerhalb 4 Stdn. 41.5 g (0.36 Mol) Diazoessigsäure-äthylester. Nach weiteren 2 Stdn. kühlte und filtrierte man die mit 350 ccm Benzol verdünnte Lösung. Der Rohester wurde durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und mit 35 g NaOH in 350 ccm n-Propanol 6 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nahm man in 700 ccm siedendem Wasser auf und behandelte mehrmals mit Kohle. Beim Abkühlen und Einengen fiel das Natrium-Salz aus, welches durch Ansäuern mit HCl 32% Säure mit Schmp. 196–197° (aus Äthanol) lieferte (Lit.³¹⁾: 20% mit Schmp. 199–201°).

Amid: Schmp. 260–260.5° (aus Äthanol) (Lit.³¹⁾: 248°).

C₁₄H₁₁NO (209.2) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69 Gef. C 80.08 H 5.34 N 6.40

7H-Cycloprop[a]acenaphthylen-percarbonsäure-(7)-tert.-butylester (9): Zu 10 mMol Pyridin und 10 mMol wasserfreiem tert.-Butylhydroperoxyd in 25 ccm Benzol/Petroläther (1:1) tropfte man bei 0° 2.29 g (10 mMol) des Chlorids vorstehender Säure³¹⁾ in 30 ccm Benzol langsam ein. Nach 1.5 Stdn. wurde über 10 cm neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und aus n-Hexan umgelöst: Farblose verfilzte Nadelchen mit Schmp. 106.5–107° und CO-Absorption bei 1745/cm (Preßling).

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): 2.64 τ (aromat. Protonen); 6.64 τ (d mit $J = 3.0$ Hz); 8.37 τ (t mit $J = 3.0$ Hz); 8.76 τ (s).

C₁₈H₁₈O₃ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.78 H 6.59

2. Durchführung der kinetischen Messungen

a) Volumetrische RG-Bestimmung der Thermolyse von 3: Als Reaktionsgefäß diente ein 60-ccm-Kjeldahl-Kölbchen, das einen mit Schliffkappe versehenen Seitenansatz und ein Kapillarrohr zur Gasableitung trug. Im NS-29-Schliff des Kolbenhalses befand sich ein wassergekühlter Normag-Schliff-Rührverschuß, der einen Rührstab mit feststehenden Flügeln führte. Das Gefäß tauchte bis zum Schliffansatz in einen Tieftemperatur-Thermostaten³²⁾, der auf 10.3° \pm 0.1 eingestellt war. Das Gasableitungsrohr war über ein Kapillarrohr mit einer thermostatisierten Gasbürette verbunden, die Toluol als Sperrflüssigkeit enthielt.

Der Perester wurde jeweils in 5.0 ccm Lösungsmittel von –30° gelöst und durch den Seitenansatz in den Reaktionskolben gespült, der bereits 25 ccm thermostatisiertes Lösungsmittel enthielt. Nach 5 Min. Spülen mit Stickstoff begann die Messung. In Blindversuchen stellte man sicher, daß die Gasretention bei der verwendeten Rührfrequenz und Reaktionstemperatur vernachlässigbar klein ist.

Die Abbild. zeigt das Ergebnis einer typischen Messung; die erste Ordnung war bis etwa 60% Umsatz stets erfüllt, im weiteren Verlauf sank die RG-Konstante etwas ab. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 1.

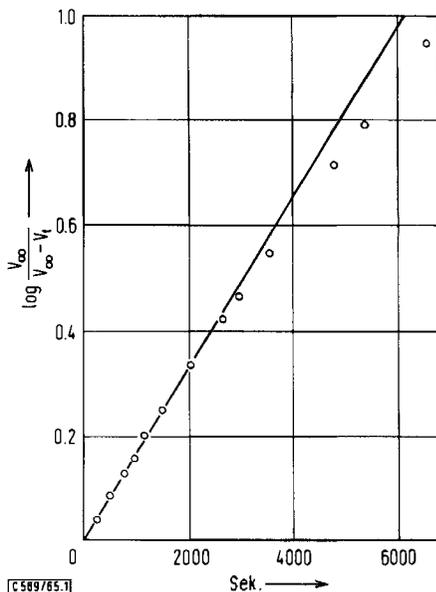
²⁹⁾ R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961).

³⁰⁾ H. A. Staab, W. Rohr und F. Graf, Chem. Ber. 98, 1122 (1965).

³¹⁾ R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 82, 1972 (1960); bzgl. der Stereochemie s. V. Rautenstrauch und F. Winkler, Tetrahedron Letters [London] 1965, 4703.

³²⁾ R. Huisgen und I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2914 (1957).

Kinetik der CO₂-Entwicklung beim Zerfall des Peresters **3** in Chlorbenzol bei 10.3°



b) *IR-spektroskopische RG-Bestimmung des Zerfalls der Perester 7 und 9*: Die Messungen folgten der jüngst beschriebenen Arbeitsweise²⁴⁾; wir beschränken uns daher auf die tabellarische Wiedergabe in Tab. 3.

Tab. 3. Kinetik der Thermolyse der Perester **7** und **9** in Äthylbenzol

Perester	mMol/l	Temp.	10 ⁴ · k ₁ (sec ⁻¹) ^{a)}
7	56.8	119.6°	0.82 ± 0.02
7	56.2	120.3°	0.95 ± 0.05
7	30.1	130.0°	3.00 ± 0.04
7	56.6	130.0°	3.12 ± 0.06
7	56.6	130.0°	3.20 ± 0.09
7	76.7	130.0°	3.04 ± 0.02
7	56.8	138.0°	6.92 ± 0.06
7	56.8	138.0°	6.87 ± 0.06
9	58.0	125.0°	1.25 ± 0.01
9	58.0	125.0°	1.21 ± 0.01
9	27.0	135.0°	3.75 ± 0.06
9	60.6	135.0°	4.00 ± 0.03
9	60.6	135.0°	4.19 ± 0.08
9	116.0	135.0°	3.92 ± 0.08
9	57.3	143.0°	9.68 ± 0.05
9	57.3	143.0°	9.48 ± 0.11

^{a)} Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um den mittleren Fehler des Mittelwertes³³⁾.

³³⁾ F. W. Küster, A. Thiel und K. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, S. 188, 266, W. De Gruyter & Co., Berlin 1955.

3. Analyse der Zerfallsprodukte

Die CO_2 -Bestimmung erfolgte gravimetrisch; das während der Thermolyse gebildete Gas wurde im CO_2 -freien Stickstoffstrom durch eine auf -60° gehaltene Falle und ein Natronasbestrohr getrieben. Tab. 4 enthält die analytischen Daten. Die Werte der Tab. I wurden volumetrisch ermittelt.

Tab. 4. Gravimetrische CO_2 -Bestimmungen bei Peresterzersetzen

Perester	g	Lösungsmittel	ccm	Temp.	mg CO_2	%
3	0.743	Chlorbenzol	15	0 — 25°	37.5	24
3	1.31	Cycloheptatrien	20	0 — 25°	227.5	82
7	0.699	Äthylbenzol	40	135 — 140°	110.6	93
9	0.648	Äthylbenzol	40	135 — 140°	94.5	93

Zerfall von 3 in Chlorbenzol bei 10° : 5.55 g (27 mMol) 3 wurden in 20 ccm Chlorbenzol an der Gasbürette bei 10° zersetzt, wobei sich 281 ccm CO_2 (42%) entwickelten. Gaschromatographisch wurden 69% *tert.*-Butylalkohol, aber kein Aceton nachgewiesen (3-m-Säule, Flexol 8N8 auf Firebrick 20:100, 116°). Durch Ausziehen mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Ansäuern des Extraktes und Aufnehmen in Äther erhielt man 475 mg sauren Rückstand. 55 mg davon verbrauchten bei der Titration gegen Phenolphthalein 4.60 ccm 0.1 *n* NaOH. Die Gesamtausb. an Säure ist deshalb 4.0 mMol (15%).

Die getrocknete Reaktionslösung wurde anschließend bei 30° i. Vak. eingengt; es hinterblieben 2.28 g braunes Öl, dessen IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 1710 und 1770/cm besaß. Letztere verschwand beim 15stdg. Erhitzen einer Probe auf 135° . Mol.-Gew. gef. 581 (osmometr. in $CHCl_3$).

488 mg der Neutralteile wurden mit 10.0 ccm alkalischem Diäthylenglykol (5.314 Mol/l) verseift³⁴⁾. Bei der Rücktitration verbrauchte man 42.6 ccm 0.1 *n* HCl. Die Gesamtausb. an Ester ist demnach 4.9 mMol oder 18%.

Zerfall von 3 in Chlorbenzol bei 120°

a) 687 mg (3.3 mMol) 3 wurden in 5.0 ccm Chlorbenzol in einer Ampulle 2 Stdn. bei 25° und anschließend 11 Stdn. bei $100-120^\circ$ thermolysiert. Gaschromatographisch ließen sich 65% *tert.*-Butylalkohol und 5% Aceton nachweisen.

b) 734 mg (3.53 mMol) 3 ergaben nach 3stdg. Zerfall in Chlorbenzol bei 10.3° 28.0 ccm CO_2 (32%). Nach anschließendem 4stdg. Erwärmen der Lösung auf 110° und Abkühlen war das Gasvolumen um weitere 8.5 ccm (9.5%) angestiegen. Durch Hydrogencarbonatextraktion und Titration analysierte man wie oben 0.38 mMol (10.8%) Säure und durch das Verseifungsäquivalent 1.64 mMol (46%) Ester.

Zerfall von 3 in Methanol: 721 mg (3.5 mMol) 3 in 5.0 ccm absol. Methanol wurden 12 Stdn. bei -20° und 6 Stdn. bei 25° aufbewahrt und gaschromatographisch analysiert. Es wurden 79% *tert.*-Butylalkohol, aber kein Tropyilmethyläther nachgewiesen (2-m-Säule, Siliconöl 550 auf Firebrick, 76° , 2.3 at); die Retentionszeit des reinen Äthers²⁷⁾ betrug unter den Arbeitsbedingungen 18 Min.

³⁴⁾ R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, S. 133, John Wiley, New York 1948.