

Christoph Rüchardt und Hans Schwarzer

Organische Peroxyde, IV¹⁾

Der thermische Zerfall substituierter Cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

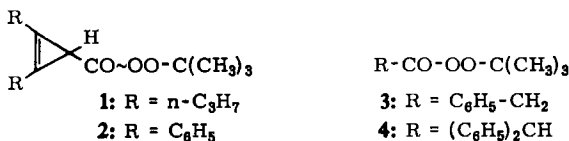
(Eingegangen am 14. Dezember 1965)



Die Kinetik der Thermolyse des 1.2-Dipropyl- und 1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylesters (**1**, **2**) wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die hohe Zerfallsfreudigkeit dieser Verbindungen und der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die *RG* stützen das Konzept des polaren Effektes auf homolytische Perester-Fragmentierungen. Die *RG*-Daten sind mit Berechnungen nach der *Hückelschen* MO-Methode qualitativ interpretierbar.



Die Frage, ob die Triebkraft radikalischer Perester-Fragmentierungen³⁾ durch die Stabilität der dabei entstehenden Radikale⁴⁾ oder einen polaren Effekt⁵⁾ bestimmt wird, blieb in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ unbeantwortet. Geeignete Studienobjekte sollten die tert.-Butylester der Cyclopropen-percarbonsäuren-(3) **1** und **2** sein. Nach den Voraussagen der MO-Theorie^{6,7)} besitzen Cyclopropenyl-Radikale lediglich



die Allylmesomerie von 1.00 β, während man für das Cyclopropenium-Kation als aromatischem 2π-System 2.00 β Delokalisierungsenergie errechnete. Der große Energieunterschied zwischen Kation und Radikal wurde von *Breslow* und Mitarbb. durch Bestimmung der polarographischen Halbwellenpotentiale verschiedener substituierter

¹⁾ III. Mittel.: C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. **99**, 1861 (1966), vorstehend.

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⁾ Übersicht bei C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

⁴⁾ P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1398 (1958).

⁵⁾ P. D. Bartlett und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

⁶⁾ J. D. Roberts, A. Streitwieser und C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 (1952).

⁷⁾ S. L. Mannat und J. D. Roberts, J. org. Chemistry **24**, 1336 (1959).

Cyclopropenium-perchlorate bestätigt⁸⁾. Auch die ausbleibende thermische Dissoziation der Dimeren des Triphenyl-cyclopropenyl-Radikals^{8,9)} zeigte, daß dieses bedeutend weniger stabil ist als das Trityl- oder Cycloheptatrienyl-Radikal¹⁰⁾.

Falls die *RG*-Konstanten der Perester-Fragmentierungen von der Radikal-Stabilität entscheidend bestimmt werden, sollten tert.-Butylester der substituierten Cyclopropenpercarbonsäuren **1** und **2** langsamer bzw. ähnlich rasch thermolysieren wie der Phenylperessigsäure-tert.-butylester **3**^{5,11)}. Wenn jedoch ein polarer Effekt^{1,5)} für die Perester-Stabilität ausschlaggebend ist, müßten die Perester **1** und **2** zu den instabilsten Vertretern dieser Verbindungsklasse zählen.

Kinetik der Thermolyse in Äthylbenzol

Die Perester **1** und **2** erhielt man aus den 1.2-disubstituierten Cyclopropen-(1)-carbonsäure-(3)-chloriden¹²⁾ und tert.-Butylhydroperoxyd mit Pyridin in Petroläther bei -40° . Zur Charakterisierung dienten IR- und NMR-Spektren.

In Tab. 1 finden sich die auf 60° extrapolierten Halbwertszeiten der Thermolyse und die Aktivierungsparameter zusammen mit Vergleichswerten; Tab. 2 im Versuchsteil enthält die Meßergebnisse. Man erkennt sogleich, daß die Perester **1** und **2** 600 bzw. 900 mal rascher zerfallen als Phenylperessigsäure-tert.-butylester (**3**) und sogar 9 und 14 mal rascher als der Diphenylperessigsäure-tert.-butylester (**4**). Es handelt sich wahr-

Tab. 1. Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter der Thermolyse verschiedener Perester bei 60°

Perester	$t_{1/2}$ (Min.)	ΔH^\ddagger kcal/Mol	ΔS^\ddagger cal/Grad · Mol	$\Delta DE_{\text{Rad}}^{\text{a)}$ (β)	$\Delta DE_{\text{Ion}}^{\text{a)}$ (β)
3 ⁵⁾	1700	27.9	2	-0.72 ¹¹⁾	-0.72 ¹¹⁾
4 ⁴⁾	26	24.3	-1	-1.55 ¹³⁾	-1.55 ¹³⁾
1	2.8 ^{b)}	24.6	4.5	-1.00 ^{6,7)}	-2.00 ^{6,7)}
2	1.9 ^{b)}	23.6	2	-1.41 ^{6,7,14)}	-1.90 ^{6,7,14)}
c)	<1 ^{b)}	—	—	-1.55 ^{6,7)}	-2.00 ^{6,7)}

a) Unter ΔDE_{Rad} und ΔDE_{Ion} versteht man die Änderung der π -Elektronen-Delokalisierungsenergie beim Übergang vom Ausgangsperester zum Radikal $R\cdot$ bzw. zum Ion R^\oplus , wie sie sich mit Hilfe der einfachen Hückelschen LCAO-Methode errechnet¹¹⁾.

b) Extrapoliert.

c) Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester¹⁾.

⁸⁾ R. Breslow, W. Bahary und W. Reinmuth, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1763 (1961); s. a. A. W. Krebs, Angew. Chem. **77**, 10 (1965) für eine Übersicht.

⁹⁾ R. Breslow und P. Gal, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4747 (1959); R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang und L. J. Altman, ebenda **87**, 5139 (1965).

¹⁰⁾ G. Vincow, M. L. Morell, W. V. Volland, H. J. Dauben und F. R. Hunter, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3527 (1965).

¹¹⁾ s. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 393, John Wiley, New York 1961; J. D. Roberts, Notes on Molecular Orbital Calculations, S. 111, W. A. Benjamin, New York 1962.

¹²⁾ ^{12a)} R. Breslow, H. Höver und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 (1962); ^{12b)} I. A. D'Yakonov, M. I. Komendantov, I. Gokhmanova und R. Kostikov, Zhur. Obshchei Khim. **29**, 3848 (1959), C. A. **54**, 19521b (1960); ^{12c)} R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, J. org. Chemistry **24**, 415 (1959).

¹³⁾ N. C. Deno, P. T. Groves und G. Saines, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5792 (1959).

¹⁴⁾ R. Breslow, J. Lockhart und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2375 (1961); s. a. ^{12a)}.

scheinlich um einen Radikalzerfall, denn in Äthylbenzol bei 45° isolierte man pro Mol Perester 1 0.95 Mol CO₂, 0.14 Mol Diphenylbutan, 0.42 Mol tert.-Butylalkohol neben Polymeren.

Der Vergleich von **4** mit **1** zeigt, daß bei gleicher Größe der Aktivierungsenthalpie die höhere Zerfallsgeschwindigkeit der Cyclopropenyl-Verbindung allein durch die günstigere Aktivierungsentropie verursacht ist. Bei **4** müssen im *RG*-bestimmenden Schritt 3 Bindungen in ihrer Rotation eingeschränkt werden^{4,15)}, damit die Benzhydryl-Mesomerie bereits im Übergangszustand wirksam werden kann. Beim Perester **1** muß im Aktivierungsprozeß aber nur *eine* Bindung eingefroren werden (geschwungener Bindungsstrich im Formelbild 1).

Warum aber ist die Aktivierungsenergie der Thermolyse von **1** so niedrig und mit der von **4** identisch, obwohl sich im einen Fall ein Allyl- im anderen aber ein Benzhydryl-Radikal bildet? In der vorletzten Spalte wurde die Änderung der Delokalisierungsenergie beim Übergang des Peresters in das Radikal angegeben, wie es sich nach der einfachen *Hückelschen* LCAO-Methode errechnet. Demnach sollte der Perester **1** eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie besitzen als **4**, da 0.55 β weniger an Delokalisierungsenergie gewonnen werden. Berücksichtigt man jedoch wieder die Beteiligung polarer Grenzformeln am Übergangszustand^{1,5)}, so erkennt man, daß **1** davon mehr profitiert, da die Delokalisierungsenergie des Kations um 1 β größer ist als die des Radikals, während sich für Benzhydryl-Kation und -Radikal die gleiche Mesomerieenergie errechnet. Die kinetischen Daten sprechen demnach auch hier für die Bedeutung polarer Grenzformeln im Übergangszustand, natürlich unter der Voraussetzung, daß der Absolutwert von β in den verschiedenen Beispielen nicht zu unterschiedlich ist.

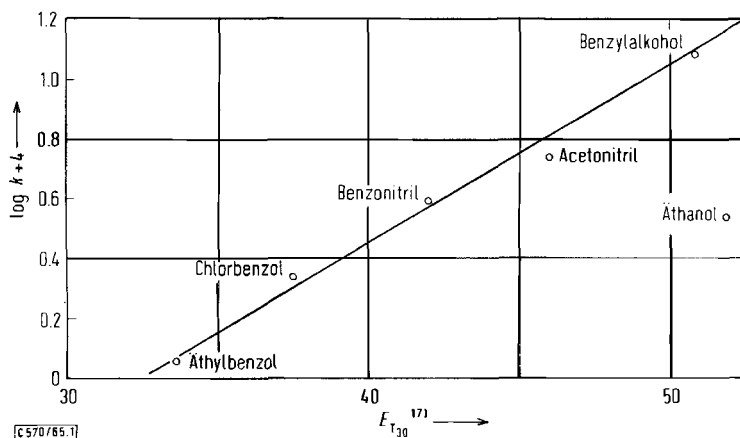
Der diphenylsubstituierte Perester **2** zerfällt etwas rascher als **1**; Aktivierungsenergie und -enthalpie sind etwas kleiner. Die beiden Phenylkerne können sich im Übergangszustand an der Mesomerie beteiligen, aber wieder nur auf Kosten der Einschränkung ihrer Rotation. Die Aktivierungsentropie sinkt jedoch beim Übergang von **1** zu **2** nur wenig ab, da sich die Phenylreste bereits im Grundzustand an der Stilbenmesomerie beteiligen und auch im Diphenylcyclopropenyl-Radikal keine völlige Einplanierung der Substituenten möglich sein dürfte¹⁶⁾. Obwohl die MO-Berechnungen für die homolytische Fragmentierung von **2** einen größeren Gewinn an Delokalisierungsenergie voraussagen als für **1** (Tab. 1, Spalte 5), unterscheiden sich die Aktivierungsenthalpien der beiden Zerfallsreaktionen nur wenig. Dies ist erklärlich, da durch den polaren Effekt der Übergangszustand von **1** etwas besser stabilisiert sein sollte. Auch die pK_R -Werte zeigten die höhere Stabilität des Dipropyl-cyclopropenium-Ions gegenüber dem phenylsubstituierten Ion auf^{12a,8)}.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt demnach, daß die *RG* der radikalischen Perester-Fragmentierung zwar in erheblichem Maße, aber *nicht ausschließlich* durch einen polaren Effekt bestimmt wird. Zum gleichen Schluß führt der noch raschere Zerfall des Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylesters (Tab. 1, letzte Zeile), für den allerdings wegen des induzierten Zerfalls keine exakten *RG*-Konstanten der Homolyse ermittelt werden konnten¹⁾.

¹⁵⁾ P. D. Bartlett, *Experientia* [Basel], Suppl. VII, 275 (1957).

¹⁶⁾ M. Sundaralingam und L. H. Jensen, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3302 (1965).

Die von den kinetischen Daten geforderte partielle Ladungstrennung im Übergangszustand sollte sich auch in einem Lösungsmiteleinfluß auf die RG -Konstante niederschlagen. Wir untersuchten daher die Thermolyse des 1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylesters (**1**) in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Es war eine lineare Beziehung mit den E_{T30} -Werten von *Dimroth* und *Reichardt*¹⁷⁾ als Maß der Solvenspolarität erfüllt (Abbild. und Tab. 2), außer in Äthanol. Womöglich macht sich hier die Solvation des Peresters selbst störend bemerkbar¹⁸⁾. Es sei jedoch erwähnt, daß die Frequenz der Carbonylbande von **1** in den gleichen Lösungsmitteln und Äthanol ebenfalls einer linearen Beziehung mit den E_T -Werten¹⁷⁾ folgt, hier weicht jedoch der Wert in Benzylalkohol ab (Tab. 2). Eine Deutung dieses Solvenseinflusses auf die Kinetik durch konkurrierende ionische¹⁹⁾ und radikalische Fragmentierung scheidet aus, da selbst in Methanol Methyl-[2.3-dipropyl- Δ^2 -cyclopropenyl]-äther nicht unter den Produkten nachweisbar war, obwohl 69–86% CO_2 entstanden.



Thermolyse von 1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester (**1**) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 30°

Der an sich geringfügige, aber dennoch linear mit der Solvenspolarität laufende Lösungsmiteleinfluß ist eine befriedigende Bestätigung für die größere Polarität des Übergangszustandes gegenüber dem Grundzustand. Ebenso wie die Dehnung einer Bindung zwischen ungleichen Atomen mit einer Erhöhung des Dipolmomentes verbunden ist²⁰⁾, dürfte man als Folge der Bindungsdehnung im Aktivierungsprozeß der homolytischen Perester-Fragmentierungen ein Ansteigen der Polarität erwarten.

17) s. Übersicht bei *C. Reichardt*, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 29 (1965).

18) s. z. B. *E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burke* und *P. M. Duggleby*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1541 (1965).

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

20) *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*, übers. von *H. Noller*, S. 73, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, der *Max-Buchner-Forschungsfstiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. H. J. Quadbeck-Seeger für die Nacharbeitung eines Versuches.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Perester und Vergleichsproben

1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(3)-chlorid: 11.3 g (67 mMol) analysenreine *1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(3)*^{12a)} wurden mit überschüss. *Thionylchlorid* 6 Stdn. auf 75–80° erwärmt. Durch Destillation isolierte man 10.4 g farblose Flüssigkeit (83 %) mit Sdp._{0.2} 59–61°. Eine Probe wurde durch Behandeln mit konz. wäßr. *Ammoniak* in das *Säureamid* übergeführt, das aus wäßr. Äthanol in farblosen Nadeln mit Schmp. 106 bis 106.5° kristallisierte.

C₁₀H₁₇NO (167.2) Ber. C 71.81 H 10.25 N 8.38 Gef. C 72.06 H 10.14 N 8.38

1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester (1) wurde, wie für den *Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester*¹⁾ beschrieben, bei –40° in Petroläther (40–60°) dargestellt und durch Tieftemperaturchromatographie isoliert. Aus 1.44 g (7.75 mMol) *Säurechlorid* und 0.741 g (8.23 mMol) *tert.-Butylhydroperoxyd* erhielt man mit 0.622 g (7.88 mMol) absol. *Pyridin* 1.86 g (7.75 mMol, 100 %) farbloses Öl, das schon bei schwachem Erwärmen verpufft. Die Verbindung ist nur bei Temperaturen unter –20° lagerfähig. Die Lage der Carbonylbande in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Tab. 2 angegeben.

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): 9.02 τ (t); 8.75 τ (s); 8.41 τ (m); 8.12 τ (s); 7.62 τ (t); das Spektrum unterschied sich von dem der zugrunde liegenden Säure nur durch das Signal der *tert.-Butyl-Protonen*.

1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(3)-chlorid: Die Darstellung der *Säure* erfolgte aus *Tolan* und *Diazoessigsäure-äthylester* unter Kupferkatalyse^{12c)}. Durch Verlängern der Eintropfzeit der Diazoverbindung auf 6 Stdn. stieg die Rohausb. (Schmp. 175–185°) auf 90 % (Lit.^{12c)}: 23 %), bez. auf verbrauchtes *Tolan*. Aus Aceton Schmp. 200–202° (Zers.) (Lit.^{12c)}: 209–211°, Zers.).

Durch 6stdg. Erwärmen mit überschüss. *Thionylchlorid* auf 60° erhielt man aus 13.2 g *Säure* (56 mMol) nach Umlösen aus Benzol/Petroläther (1:1) 11.4 g (80 %) des *Säurechlorids* in farblosen Prismen mit Zers.-P. 100–102°.

Amid: Zers.-P. 260.5–262°.

C₁₆H₁₃NO (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.73 H 5.55 N 6.19

1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylester (2): 1.86 g (7.3 mMol) des vorstehenden *Säurechlorids* lieferten, wie bei 1 beschrieben, mit 0.72 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (8.0 mMol) und 0.60 g (7.6 mMol) absol. *Pyridin* 1.80 g (80 %) farbloses Öl, das schon bei gelindem Erwärmen heftig verpuffte. Das IR-Spektrum (CCl₄) war frei von Hydroxyl-Absorption und zeigte eine starke Carbonylbande bei 1765/cm.

3-Methoxy-1.2-dipropyl-cyclopropen-(1) wurde aus *Dipropyl-cyclopropenium-perchlorat*^{12c)} mit absol. *Methanol* in Analogie zur Darstellung aus dem Fluoroborat^{12c)} in 40-proz. Ausb. analysenrein mit Sdp.₁₃ 56° erhalten. Bei der Gaschromatographie zersetzte sich der Äther selbst bei 50–60° teilweise (3-m-Stahlsäulen mit Apiezon L auf Kieselgel bzw. Siliconöl 550 auf Firebrick). Der Äther war im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Petroläther) einheitlich.

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): 9.19 τ (t); 8.61 τ (m); 7.76 τ (t); 7.00 τ (s, 3H); 6.90 τ (s, 1H); die Abwesenheit von Vinylprotonen-Signalen spricht gegen das Auftreten von Isomeren.

Kinetik der Thermolyse der Perester 1 und 2

Zur laufenden Konzentrationsbestimmung diene die Intensität der Carbonylabsorption im IR (Tab. 2), wie bereits beschrieben²¹⁾.

Tab. 2. Kinetik der Thermolyse der Perester 1 und 2 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel ($ET_{30}^{17})$)	C=O (cm^{-1})	Konz. (Mol/l)	Temp.	$10^4 k_1(\text{sec}^{-1})^a)$		
Perester 1						
Äthylbenzol (33.6 ^b) $\Delta H^\ddagger = 24.6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = 4.5 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$	1763	0.07	30.0°	1.09 ± 0.01		
		0.07	30.0°	1.06 ± 0.01		
		0.08	40.0°	4.10 ± 0.06		
		0.08	40.0°	3.75 ± 0.02		
		0.07	40.0°	3.85 ± 0.04		
		0.08 c)	40.0°	3.64 ± 0.08		
		0.07	48.0°	11.86 ± 0.07		
		0.07	48.0°	10.59 ± 0.09		
		Chlorbenzol (37.5)	1759	0.05	30.0°	2.19 ± 0.02
				0.05	40.0°	7.8 ± 0.2
Benzonitril (42.0)	1754	0.06	30.0°	3.94 ± 0.03		
		0.06	30.0°	3.90 ± 0.03		
Acetonitril (46.0) $\Delta H^\ddagger = 23.6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = 4 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$	1750	0.07	20.0°	1.33 ± 0.01		
		0.07	20.0°	1.31 ± 0.02		
		0.05	30.0°	5.46 ± 0.10		
		0.09	30.0°	5.59 ± 0.10		
		0.09	30.0°	5.45 ± 0.03		
Benzylalkohol (50.8)	1735	0.08	35.0°	9.62 ± 0.14		
		0.08	35.0°	9.85 ± 0.12		
		0.08	30.0°	12.4 ± 0.2		
Äthanol (51.9)	1744	0.08	30.0°	12.09 ± 0.09		
		0.09	30.0°	3.26 ± 0.09		
0.09	30.0°	3.69 ± 0.09				
Perester 2						
Äthylbenzol $\Delta H^\ddagger = 23.6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = 2 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$		0.05	30.0°	1.69 ± 0.01		
		0.05	30.0°	1.68 ± 0.02		
		0.09	40.0°	5.96 ± 0.09		
		0.09	40.0°	5.78 ± 0.05		
		0.09 c)	40.0°	6.10 ± 0.10		
		0.08	45.0°	11.56 ± 0.08		
		0.08	45.0°	11.06 ± 0.10		

a) Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um den mittleren Fehler des Mittelwertes²²⁾.

b) Wert für Toluol.

c) Zusatz von 10 Vol.-% Styrol zum Lösungsmittel.

Zerfallsprodukte des Peresters 1

a) 0.37 g **1** (1.5 mMol) wurden in 25 ccm Äthylbenzol bei 45° zersetzt. 64.4 mg (95%) entwichenes CO_2 wurden, wie früher beschrieben²¹⁾, im Stickstoffstrom durch ein Natronasbest-Rohr getrieben und gewogen.

²¹⁾ C. Rüchardt und R. Hecht, Chem. Ber. **98**, 2460 (1965).

²²⁾ F. W. Küster, A. Thiel und K. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, S. 188, 266, W. De Gruyter & Co., Berlin 1955.

b) 3.71 g (15 mMol) **1** ließ man in 50 ccm Äthylbenzol bei 45° thermolysieren. Gaschromatographisch (6-m-Stahlsäule mit Dinonylphthalat auf Kieselgur 0.1–0.2 mm, 93°, 1.2 at) wurden als einziges flüchtiges Produkt 42% *tert.*-Butylalkohol nachgewiesen. Aus dem nichtflüchtigen Destillationsrückstand ließen sich durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Benzol-Eluat) und Kristallisation aus Benzol/Petroläther 461 mg (14%) 2.3-Diphenylbutan mit Schmp. 123–124° isolieren und durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum charakterisieren. Die mit Petroläther, Äther oder Essigester eluierten Fraktionen der Chromatographie hatten mittlere Molekulargewichte zwischen 370 und 660 (Osmometer) und waren sämtlich laut Dünnschichtchromatogramm nicht einheitlich.

c) Aus 840 mg **1** (3.5 mMol) in 40 ccm absol. Methanol wurden innerhalb 6 Stdn. bei 35° 131.6 mg (86%) CO₂ freigesetzt und gravimetrisch bestimmt. Bei höherer Perester-Konzentration (1.38 g **1** in 25 ccm) sank die Ausb. auf 69% (174.6 mg).

Nach vorsichtigem Verdunsten des Lösungsmittels i. schwachen Vak. wurde der Reaktionsrückstand dünnschichtchromatographisch (Kieselgur, Petroläther) analysiert. 3-Methoxy-1.2-dipropyl-cyclopropen-(1) war nicht nachweisbar. Auch gaschromatographisch war der Äther nicht auffindbar, eine Vergleichsprobe zersetzte sich jedoch teilweise während der Probeanalyse (s. oben).

[570/65]