

Peter Lorenz, Christoph Rüchardt und Erich Schacht

Organische Peroxide, XI<sup>1,2)</sup>

## Darstellung und Thermolyse von Cycloalkan- und 1-Methylcycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylestern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 23. März 1971)

Cycloalkan- und 1-Methylcycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester mit 3–12 Ringgliedern wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren, deren  $pK_{MCS}^*$ -Werte diskutiert werden, dargestellt. Ihr thermischer Zerfall wurde kinetisch und präparativ untersucht. Beide Reihen von Perestern thermolysieren unter homolytischer Fragmentierung. Aus dem Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysekonstanten wird gefolgert, daß es sich um unsymmetrische homolytische Fragmentierungen handelt, in deren Übergangszuständen die  $C_\alpha$ -CO-Bindungen erst wenig gedehnt sind. Durch  $^{18}O$ -Markierungsversuche wurde eine rasche reversible Dissoziation der Peroxidbindung mit anschließender langsamer Decarboxylierung der Acyloxy-Radikale als Mechanismus ausgeschlossen. Der Einfluß der Ringgröße von Cycloalkylverbindungen auf die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Radikale eignet sich als allgemeines Kriterium zur Untersuchung der Geometrie des Übergangszustandes von Radikalbildungsreaktionen.

Organic Peroxides, XI<sup>1,2)</sup>

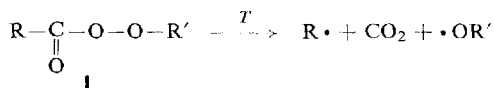
### Preparation and Thermolysis of *tert*-Butyl Cycloalkane- and 1-Methylcycloalkane-percarboxylates

Cycloalkane- and 1-methylcycloalkanepercarboxylates with 3–12 ring carbon atoms were prepared from the corresponding carboxylic acids. The  $pK_{MCS}^*$ -values of these acids were determined and are briefly discussed. The kinetics and the products of the thermolyses of the peresters were investigated and are interpreted by the homolytic fragmentation mechanism. From the influence of the ring size on the rates of thermolyses it is concluded that in the transition state of these unsymmetrical homolytic fragmentation reactions the  $C_\alpha$ -CO bonds are relatively little stretched.  $^{18}O$ -labelling experiments exclude a fast and reversible cleavage of the peroxide bonds with consecutive slow decarboxylation as a mechanistic alternative. The influence of the ring size on the rate of formation of cycloalkyl free radicals is a general criterion for investigating the geometry of the transition states of these reactions.

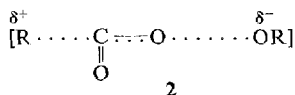
<sup>1)</sup> X. Mittcil.: C. Rüchardt und I. Mayer-Ruthardt, Chem. Ber. **104**, 593 (1971).

<sup>2)</sup> Aus den Dissertationen von P. Lorenz und E. Schacht, Universität Münster 1970; teilweise vorveröffentlicht: P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2787.

Die Fragmentierung organischer Perester **1** hat sich in den letzten 12 Jahren<sup>3)</sup> zu einer beliebten Methode der Erzeugung von Alkyl-Radikalen entwickelt<sup>4)</sup>.

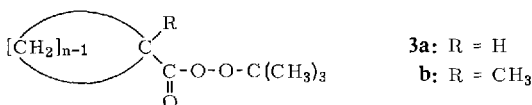


Der in der Variation von 6 Zehnerpotenzen in den Thermolysekonstanten von **1** erkennbare Einfluß von R auf die Zerfallskonstanten<sup>1)</sup> belegt, daß die Thermolyse von **1** synchron als Fragmentierung erfolgt<sup>1,3,4)</sup>. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen wird jedoch weniger durch die Stabilität der entstehenden Radikale, wie ursprünglich angenommen<sup>3)</sup>, als durch einen „polaren Effekt“ bestimmt<sup>1,4 a,5,6)</sup>. Der Übergangszustand **2** der Fragmentierung ist durch partielle Ladungstrennung gekennzeichnet, deren Stabilisierung durch den Rest R die Zerfallsgeschwindigkeit der Persäureester **1** prägt.



In synchron verlaufenden Reaktionen werden jedoch in den seltensten Fällen alle beteiligten Bindungen völlig gleichmäßig gespalten oder neu geschlossen<sup>7)</sup>. Für die Peresterfragmentierung war bislang unbekannt, in welchem Ausmaß die C<sub>α</sub>-CO-Bindung im Übergangszustand **2** bereits gedehnt ist, d. h. inwieweit **2** bereits geometrisch den entstehenden Radikalen ähnelt.

Als Modell zur Untersuchung dieser Frage wählten wir Cycloalkanpercarbonsäure-tert.-butylester **3**, da der Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten den Grad der Umhybridisierung am α-C-Atom im Übergangszustand **2** zu erkennen geben sollte.



Die S<sub>N</sub>1-Hydrolysekonstanten cyclischer 1-Methyl-cycloalkylchloride in 80proz. Äthanol<sup>8)</sup> weisen beim sechsgliedrigen Ring ein Minimum auf und beim Achtring ein starkes Maximum (s. Abbild. 4), da das tertiäre C-Atom vom sp<sup>3</sup>- in den sp<sup>2</sup>-Hybridisierungszustand des Carbonium-Ions übergeht. Dies ist im Cyclohexansystem mit einer Zunahme, in Cyclopentyl-

<sup>3)</sup> P. D. Bartlett, *Experientia* [Basel], Suppl. VII, 275 (1957); P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1398 (1958).

<sup>4)</sup> Übersichten bei <sup>4a)</sup> C. Rüchardt, *Fortschr. chem. Forsch.* **6**, 251 (1966); Russ. Übersetzung: *Uspekhi Chim.* **37**, 1402 (1968); <sup>4b)</sup> S.-O. Lawesson und G. Schroll in S. Patai, *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, S. 670, Interscience Publ., New York, London, Sydney, Toronto 1969; <sup>4c)</sup> L. A. Singer in D. Swern, *Organic Peroxides*, Bd. 1, S. 265, Wiley-Interscience Publ., New York, London, Sydney, Toronto 1970.

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

<sup>6)</sup> C. Rüchardt und H. Böck, *Chem. Ber.* **104**, 577 (1971).

<sup>7)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633 (1963).

<sup>8)</sup> H. C. Brown, R. S. Fletcher und R. D. Johannesen, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 212 (1951); H. C. Brown und M. Borkowski, ebenda **74**, 1894 (1952).

derivaten mit einer Abnahme an konformativer Spannung verbunden. Im mittleren Ringgebiet wird die Ionisation durch Nachlassen der „mittleren Ringspannung“ energetisch besonders günstig<sup>9)</sup>. Entgegengesetzte Verhältnisse beobachtete man bei der Reduktion der Cyclanone mit Natriumborhydrid<sup>9b,10)</sup>, da der Carbonylkohlenstoff vom  $sp^2$ - in den  $sp^3$ -Zustand übergeht. Die Geschwindigkeit der Carbanion-Bildung aus Cycloalkanen mit Cäsiumcyclohexylamid<sup>11)</sup> — Carbanionen besitzen bekanntlich pyramidale Struktur<sup>12)</sup> — wird dagegen von konformativen Effekten dieser Art nicht beeinflusst und nimmt parallel mit den  $^{13}C$ -Kopplungskonstanten, also der Elektronegativität der Ring-C-Atome, zu.

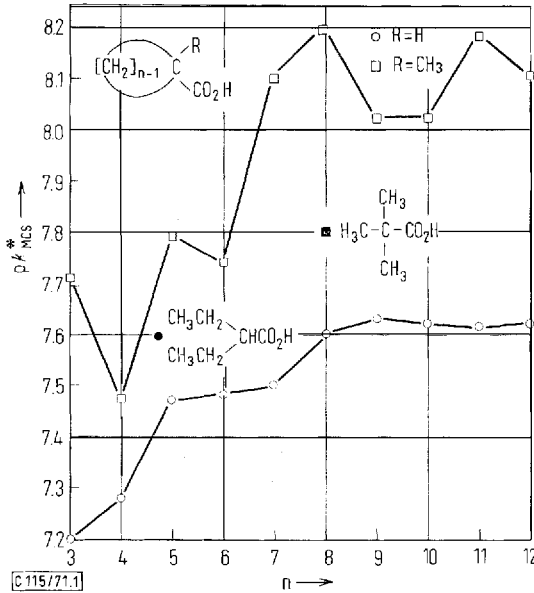
Da Alkyl- und Cycloalkyl-Radikale die  $sp^2$ -Konfiguration und ebene Geometrie bevorzugen<sup>12,13)</sup>, sollte aus dem Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten der Perester **3** zu erkennen sein, wie weit im Übergangszustand **2** der Thermolyse die Umhybridisierung am  $\alpha$ -C-Atom fortgeschritten ist.

### Synthesen der Cycloalkan- und 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester **3**

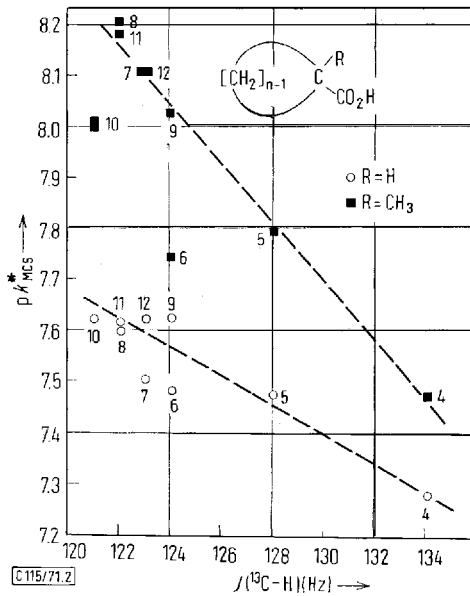
Die Cycloalkancarbonsäuren waren bekannt. Von den 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1) waren nur für die kleinen Ringe mit  $n = 3-6$  Darstellungswege beschrieben. Die restlichen Glieder ( $n = 7-12$ ) wurden aus den Cycloalkancarbonsäuren über die Säurechloride, Säureamide, Cycloalkylcyanide und deren  $\alpha$ -Methylierung mit Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak/Natriumamid und durch anschließende Nitril-Hydrolyse dargestellt. Wo vollständige Methylierung der Cycloalkylnitrile mißlang, erfolgte eine Reinigung durch partielle Veresterung und Verseifung.

Die Reinheit sämtlicher Säuren wurde u. a. aus den von *Simon*<sup>15)</sup> durch potentiometrische Titration in Methylcellosolve/Wasser gemessenen Äquivalentgewichten ermittelt. Interessant ist der Einfluß der Ringgröße auf die Acidität<sup>16)</sup> (s. Abbild. 1).

- <sup>9)</sup> S. a. <sup>9a)</sup> *H. Tanida* und *T. Tsushima*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3397 (1970); <sup>9b)</sup> *E. Eliel*, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, S. 267, Mc Graw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London 1962; *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **69**, 341 (1957).
- <sup>10)</sup> *V. Prelog* und *M. Kobelt*, *Helv. chim. Acta* **32**, 1187 (1949); *H. C. Brown* und *K. Ichikawa*, *Tetrahedron* [London] **1957**, 221.
- <sup>11)</sup> *A. Streitwieser*, *R. A. Caldwell* und *W. R. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 529 (1961); *A. Streitwieser* und *W. R. Young*, ebenda **91**, 529 (1969).
- <sup>12)</sup> *R. C. Fort* und *P. v. R. Schleyer* in *H. Hart* und *G. J. Karabatsos*, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Bd. 1, S. 284, Academic Press, New York, London 1966.
- <sup>13)</sup> *M. C. R. Symons*, *Nature* [London] **222**, 1123 (1969); *R. S. Drago* und *H. Petersen*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5774 (1967); *S. Ogawa* und *R. W. Fessenden*, *J. chem. Physics* **41**, 994 (1964); *F. R. Jensen*, *L. H. Gale* und *J. E. Rodgers*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5793 (1968); s. auch Lit. in l. c.<sup>14)</sup>
- <sup>14)</sup> *C. Rüchardt*, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 830 (1970).
- <sup>15)</sup> *W. Simon*, *Angew. Chem.* **76**, 772 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 661 (1964). Wir danken Herrn Prof. *Simon* für die Durchführung dieser Messungen und für Korrespondenz.
- <sup>16)</sup> *A. P. Krapcho* und *R. G. Johanson*, *J. org. Chemistry* **36**, 146 (1971), veröffentlichten jüngst die  $pK_a$ -Werte der Cycloalkancarbonsäuren ( $n = 5-12$ ) in Äthanol. Der Einfluß der Ringgröße entspricht weitgehend dem hier berichteten. S. a. *R. C. Holm*, *T. F. Corbin* und *H. Shechter*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3404 (1968), für Aciditätskonstanten *p*-cycloalkyl-substituierter Benzoesäuren.



Abbild. 1. Abhängigkeit der Acidität ( $pK_{MCS}^{*15}$ ) der Cycloalkancarbonsäuren (○) und der 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1) (□) von der Ringgröße n



Abbild. 2. Beziehung zwischen den  $pK_{MCS}^*$ -Werten der Cycloalkancarbonsäuren (○) und 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1) (■) und den Kopplungskonstanten  $J(^{13}C-H)$  der entsprechenden Cycloalkane<sup>11, 16a)</sup>

Er ist bei den tertiären Säuren wesentlich ausgeprägter als bei den sekundären. Besonders auffallend ist die unterschiedliche Lage der Dreiring-Säuren in den beiden Reihen. Die Auftragung der  $pK_{MCS}^*$ -Werte gegen die Kopplungskonstanten  $J(^{13}C-H)$  der entsprechenden Cycloalkane in Abbild. 2 zeigt den Einfluß der Elektronegativität der Orbitale der  $\alpha$ -C-Atome auf die Acidität<sup>16c)</sup>. Die schlechtere Korrelation der sek.-Cycloalkancarbonsäuren könnte ihre Erklärung im stärkeren Einfluß spezifischer Solvatationseffekte der weniger sterisch behinderten Carboxylat-Ionen dieser Säuren finden. Durch mangelnde Solvatation könnte auch der größere Einfluß der Elektronegativität auf die Acidität der tertiären Säuren verursacht sein<sup>16b)</sup>. Während *Simon*<sup>15)</sup> in der aliphatischen Reihe bei der  $\alpha$ -Methylierung einer Carbonsäure einen Anstieg von  $pK_{MCS}^*$  um 0.22 Einheiten feststellte, findet man bei den Cycloalkancarbonsäuren mit Ausnahme des Vierringes größere Differenzen.

Die Darstellung der Perester **3** erfolgte wie üblich über die Säurechloride und deren Reaktion mit tert.-Butylhydroperoxid und Pyridin in Petroläther oder Methylenchlorid. Die Perester **3b** benötigten lange Reaktionszeiten. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse und Spektren nachgewiesen.

### Thermolyse der Cycloalkan- und

#### 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester **3**

Die Zerfallskonstanten  $k_{IR}$  der Perester **3** wurden in Äthylbenzol anhand der abnehmenden Carbonylabsorption IR-spektroskopisch ermittelt. Sämtliche Messungen wurden einmal im reinen Solvens und einmal mit Zusatz von 2.6-Di-tert.-butyl-phenol als Inhibitor durchgeführt. Die Abweichungen blieben innerhalb der Fehlergrenze, wodurch ein induzierter Zerfall<sup>4a)</sup> ausgeschlossen ist. Zusätzlich wurde die Radikalbildungsgeschwindigkeit  $k_{rad.}$  bei der Thermolyse der Perester **3b** durch Abfangversuche mit Galvinoxyl bestimmt, um den Anteil freier Radikale am Zerfall dieser Verbindungen zu erfassen<sup>4a, 17)</sup> und um zu prüfen, ob ein konkurrierender ionischer Peresterzerfall die kinetische Analyse beeinflusst. Tab. 1 enthält die Ergebnisse dieser Messungen.

Die quantitativen Analysen der Zerfallsprodukte in Äthylbenzol erfolgten gaschromatographisch, Vergleichsproben sämtlicher Verbindungen wurden synthetisiert<sup>2)</sup>. CO<sub>2</sub> wurde durch Adsorption an Natronkalk gravimetrisch bestimmt. Bei den Perestern **3a** beschränkten wir uns auf die quantitative Analyse von CO<sub>2</sub>, tert.-Butylalkohol und Aceton (s. Tab. 2), die Cycloalkane und Cycloalkene wurden nur qualitativ erfaßt. Die quantitative Bestimmung der Folgeprodukte der Cycloalkyl-Radikale wurde bei der Thermolyse der Perester **3a** in CCl<sub>4</sub>/BrCCl<sub>3</sub> als Solvens in Zusammenhang mit der Bestimmung von Konkurrenzkonstanten der Cl- und Br-Übertragung ermittelt<sup>14, 18)</sup>, worüber demnächst berichtet wird. Die Produktanalysen der Perester **3b** finden sich in Tab. 3.

16a) C. S. Foote, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 579.

16b) s. z. B. L. A. Hellberg und R. Pfeiffer, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 645.

16c) s. F. W. Wehrli, W. Giger und W. Simon, Helv. chim. Acta **54**, 229 (1971).

17) C. Rüchardt und H. J. Quadbeck-Seegeer, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

18) C. Rüchardt, K. Herwig und S. Eichler, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 421.

Tab. 1. Zerfallskonstanten  $k_{1R}$  und  $k_{rad.}$  der Perester **3a** und **3b** in Äthylbenzol

Ringgröße n	$T^{\circ}C$	$10^4 k_{1R}^{a)}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$T^{\circ}C$	$10^6 k_{rad.}$ [sec <sup>-1</sup> ]
<i>Perester 3a:</i>				
3	110.0	0.42		
4 <sup>b)</sup>	110.0	1.61		
5	110.0	3.23		
6	110.0	6.90		
7	110.0	15.65		
8	110.0	29.45		
9	110.0	27.71		
10	110.0	22.50		
11	110.0	19.10		
12	110.0	13.25		
<i>Perester 3b:</i>				
3 <sup>c)</sup>	80.0	0.0156 <sup>d)</sup>		
4	80.0	1.10	49.9	1.10
5	80.0	3.09	49.9	3.09
6	80.0	9.23		
6	49.3	0.21	49.9	10.5
7	80.0	15.5	49.9	17.9
8	80.0	22.7		
8	49.3	0.57	49.9	27.8
9	80.0	18.9	49.9	22.3
10	80.0	17.8		
10	49.9	0.43	49.9	22.2
11	80.0	17.4	49.9	21.0
12	80.0	16.2	49.9	15.9

a) Mittelwerte von 2 Messungen (s. Text); Mittlerer Fehler  $\pm 2\%$ .

b)  $\Delta H^* = 34.7 \pm 0.4$  kcal/Mol,  $\Delta S^* = 14 \pm 1$  Clausius.

c)  $\Delta H^* = 33.3 \pm 0.6$  kcal/Mol,  $\Delta S^* = 8.8 \pm 1.5$  Clausius.

d) Extrapolierter Wert.

Tab. 2. Zerfallsprodukte der Perester **3a** in Äthylbenzol bei 110° in Mol/Mol Perester<sup>a)</sup>

Ringgröße n	CO <sub>2</sub>	Aceton	tert.-Butylalkohol
3	0.90	0.10	0.71
4	0.95	0.04	0.72
5	0.98	0.04	0.73
6	0.92	0.08	0.64
7	0.96	0.03	0.73
8	0.97	0.08	0.53
9	0.94	0.06	0.55
10	0.95	0.04	0.70
11	0.96	0.07	0.56
12	0.95	0.15	0.57

a) Die Folgeprodukte der Cycloalkyl-Radikale wurden nur qualitativ ermittelt, s. Text.

Tab. 3. Zerfallsprodukte der Perester **3b** in Äthylbenzol bei 80° in Mol/Mol Perester

n =	3 <sup>a)</sup>	4	5	6	7	8	9	10	11	12
tert.-Butylalkohol	0.65	0.68	0.73	0.75	0.70	0.75	0.71	0.77	0.70	0.62
2,3-Diphenyl-butan	0.38	0.22	0.15	0.19	0.07	0.11	0.06	0.06	0.10	0.18
Methylcycloalkan	0.57	0.35	0.24	0.32	0.15	0.10	b)	b)	b)	0.27
1-Methyl-cycloalkan(-1)	0	0.16	0.23	0.13	0.21	0.25	b)	b)	b)	0.44 <sup>c)</sup>
Methylencycloalkan	0	0.06	0.06	0.12	0.15	0.22	b)	b)	b)	
Kohlendioxid	0.94	1.00	0.91	0.99	1.00	0.91	0.92	0.98	0.96	0.94

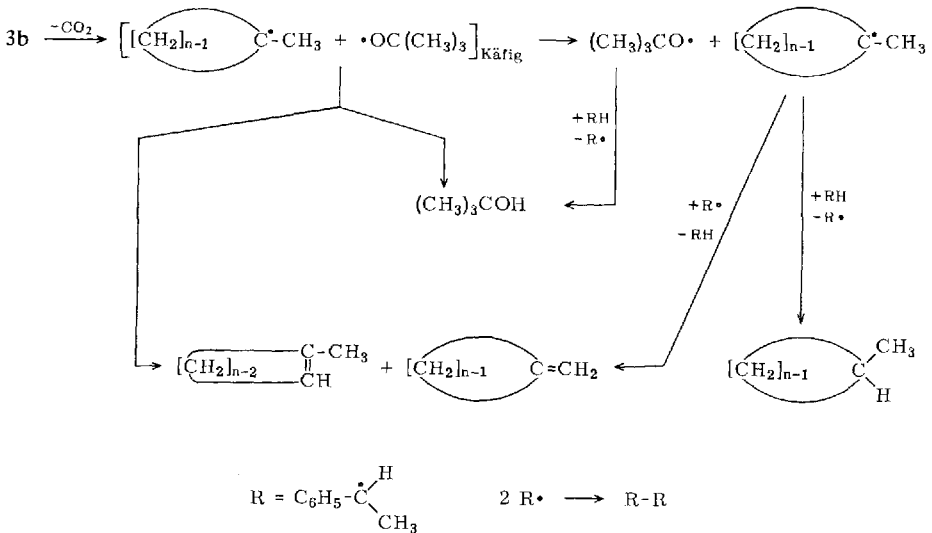
a) Thermolyse bei 120°.

b) Nur qualitativ erfaßt.

c) Olefingemisch.

### Diskussion der Ergebnisse

Die Produkte der Thermolyse der Perester **3b** sind mit einem homolytischen Fragmentierungsmechanismus zwanglos zu deuten:



Die hohen Ausbeuten an  $\text{CO}_2$ , die auch bei Zusatz von Galvinoxyl zur Zerfallslösung nicht zurückgingen, bestätigen den Fragmentierungsmechanismus<sup>3,4)</sup> und schließen induzierten<sup>4)</sup> oder heterolytischen<sup>17)</sup> Zerfall aus. Dies wird durch die Bildung von *meso*- und *d,l*-2,3-Diphenyl-butan im Verhältnis 1:1 aus den vom Solvens abgeleiteten  $\alpha$ -Phenyl-äthyl-Radikalen gesichert<sup>19)</sup>. Das Ausbeuteminimum der beiden Diastereomeren bei der Thermolyse der Perester mittlerer Ringgröße zeigt, daß die H-Übertragung auf 1-Methyl-cycloalkyl-Radikale mittlerer Ringgröße wegen der damit verbundenen Zunahme an Ringspannung energetisch ungünstiger ist als die beim Achtring in besonders hohem Maße zu 1-Methyl-cycloalkan oder Methylencycloalkan führende Disproportionierung dieser Radikale. Der gleiche Effekt zeigt sich in der höheren Ausbeute an Methylcyclohexan als von Methylcyclopentan. Während die

<sup>19)</sup> W. G. Brown und D. E. McClure, J. org. Chemistry **35**, 2036 (1970).

tert.-Butylalkohol-Ausbb. relativ konstant und hoch sind, fällt das Fehlen von Aceton auf. Dies liegt teilweise an der guten H-Donoraktivität des verwendeten Solvens sowie an der niedrigen Zerfallstemperatur. Ein großer Anteil des tert.-Butylalkohols entsteht jedoch auch durch die Disproportionierungsreaktion im Solvenskäfig, da Zusatz von Inhibitoren zur Thermolyse des 1-Methyl-cyclohexan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylesters (**3b**,  $n = 6$ ) die Bildung dieses Produktes nicht völlig unterbinden konnte (s. Tab. 4).

Tab. 4. Ausbeuten an tert.-Butylalkohol bei der Thermolyse von **3b** ( $n = 6$ ) in Äthylbenzol unter Zusatz von Inhibitoren (Mol/Mol Perester)

	Inhibitor			
	1,3-Dinitro-benzol	Styrol	Acrylnitril	Galvinoxyl
tert.-Butylalkohol	0.72	0.64	0.56	0.30

Galvinoxyl-Zusatz inhibierte dabei die Methylcyclohexan-Bildung völlig, während 1-Methyl-cyclohexen-(1) (0.36 Mol/Mol Perester) und Methylencyclohexan (0.31 Mol/Mol Perester) durch Disproportionierung der 1-Methyl-cyclohexyl-Radikale im Solvenskäfig bzw. mit Galvinoxyl in besonders hoher Ausbeute entstanden. Produkte der Käfigrekombination, tert.-Butyl-[1-methyl-cycloalkyl]-äther, konnten nicht nachgewiesen werden. Die sterische Hinderung der Dimerisierung und das Vorhandensein von  $7\alpha$ -Wasserstoffen für die Disproportionierung machen das Verhältnis  $k_{\text{Dimerisierung}} : k_{\text{Disproportionierung}}$  besonders ungünstig. Bei der Thermolyse der Perester **3a** in  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$  wurden stets ca. 10% tert.-Butyl-cycloalkyl-äther isoliert<sup>20</sup>. Die relativ hohen Ausbeuten an Methylencycloalkanen zeigen, daß ihre Bildung kinetisch kontrolliert ist, da bei der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -katalysierten Dehydratisierung der 1-Methyl-cycloalkanole-(1) mit 5–8 Ringgliedern maximal 4% Methylencycloalkan im Olefingemisch auftraten<sup>21</sup>. Die Ausbeuten der Tab. 2 sind ebenfalls mit einem Fragmentierungsmechanismus der Thermolyse der Perester **3a** vereinbar.

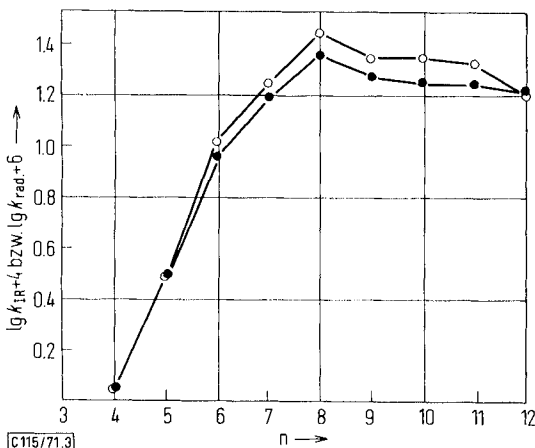
Dies wurde durch die kinetischen Messungen voll bestätigt. Nicht nur der fehlende Einfluß von zugesetztem Inhibitor auf die Zerfallskonstanten schließt induzierten Zerfall<sup>14</sup>) aus, sondern auch der Befund, daß der Einfluß der Ringgröße auf die IR-spektroskopisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{IR}}$  der Perester **3b** fast der gleiche ist wie auf die durch Radikal-Abfangversuche ermittelten Werte  $k_{\text{rad.}}$  der Tab. 1. Letztere Methode erfaßt nur den Anteil der Reaktion, der über *freie* Radikale abläuft.

Abbild. 3, in der die  $k_{\text{IR}}$ -Werte (80.0°) und die  $k_{\text{rad.}}$ -Konstanten (49.9°) gegen die Ringgröße aufgetragen wurden, läßt dies klar erkennen. Während beim Vierring, Fünfring und Zwölfring die Zahlenwerte bei der gewählten Skalenverschiebung zufällig gleich sind, stellt man im mittleren Ringgebiet relativ etwas größere Werte der Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale fest. Dies dürfte an einer sterischen Behinderung der primären Radikal-Disproportionierung im mittleren Ringgebiet liegen, so daß ein größerer Anteil freier Radikale entsteht. Aus den in Tab. 1 aufgeführten  $k_{\text{IR}}$ -Konstanten bei 49.3 bzw. 49.9° folgt (s. Perester **3b**,  $n = 8$  bzw. 10), daß bei dieser

<sup>20</sup>) S. Dissertation P. Lorenz, Univ. Münster 1970.



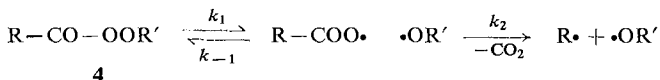
Temperatur nur 40–50% des Zerfalls über freie Radikale verläuft. Dies ist qualitativ mit dem aus den Produktanalysen in Anwesenheit von Galvinoxyl bei 80° ermittelten Anteil von 30% Käfigreaktion im Einklang, da die Solvensviskosität und damit der Anteil an Käfigreaktion mit steigender Temperatur sinkt. Auch ein begleitender heterolytischer Perester-Zerfall wird durch die Kurven in Abbild. 3 unwahrscheinlich.



Abbild. 3. Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten  $k_{IR}$  (80.0°, ●) und  $k_{rad}$ . (49.9°, ○) der Perester **3b** in Äthylbenzol

Abbild. 4 zeigt, daß der Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysegeschwindigkeit der Perester **3a** und **b** ebenfalls parallel läuft. Hieraus folgt, daß auch die sekundären cyclischen Percarbonsäureester **3a** homolytisch fragmentieren. Es konnte bisher nicht als gesichert gelten, ob Perester sek. Alkancarbonsäuren thermisch fragmentieren oder – evtl. teilweise – unter einfacher Spaltung der Peroxidbindung mit folgender Decarboxylierung zerfallen<sup>14</sup>). Lediglich für die Perester **3a** und **b** mit dreigliedrigem und viergliedrigem Ring bedarf die Frage des Zerfallsmechanismus einer weiteren Diskussion. Der geringe Unterschied der Zerfallskonstanten von **3a** ( $n = 3$ ) ( $t_{1/2} = 269$  Min. bei 110°) und **3b** ( $n = 3$ ) ( $t_{1/2} = 155$  Min. bei 110°) und die relativ große Stabilität dieser Perester spricht gegen deren homolytische Fragmentierung<sup>21</sup>). Dies ist auch mit den Aktivierungsparametern der Thermolyse von **3a** ( $n = 3$ ) vereinbar (s. Tab. 1), die denen prim. Alkanpercarbonsäureester entsprechen<sup>14</sup>). Bei **3a** und **b** mit  $n = 4$  dürfte wegen der größeren Zerfallskonstanten bereits der Fragmentierungsmechanismus im Vordergrund stehen.

Als mögliche Alternative zur homolytischen Perester-Fragmentierung muß noch eine schnell verlaufende reversible Spaltung der Peroxidbindung mit folgender langsamer Decarboxylierung in Betracht gezogen werden.



<sup>21</sup>) T. G. Traylor, A. Sieber, H. Kiefer und N. Clinton, *Intra Science Chem. Reports* **3**, 289 (1969).

Die experimentell ermittelten  $RG$ -Konstanten  $k_{exp}$  wären in diesem Fall das Produkt von  $k_2K$ . Der Einfluß der Reste R auf die experimentell ermittelten Zerfallskonstanten könnte dann durch unterschiedliche Decarboxylierungsgeschwindigkeiten der Acyloxy-Radikale zustande kommen<sup>21)</sup>. Diese Möglichkeit besteht jedoch nur, solange  $k_1 > k_2 < k_{-1}$  ist, da sonst Abweichungen von der 1. Ordnung beobachtet werden müßten. Zur Prüfung stellten wir die tert.-Butyl-perester **4** ( $R = C_6H_5$ ,  $C_6H_{11}$  und  $C_3H_5$ ) mit  $^{18}O$ -markierter Carbonylgruppe her und untersuchten die  $^{18}O$ -Verteilung von **4** in Proben, die nach 50proz. Thermolyse zurückgewonnen wurden. Tab. 5 zeigt, daß nur im Falle des Perbenzoats geringe  $^{18}O$ -Äquilibrierung nachweisbar war. Dies steht im Einklang mit der Annahme von Bartlett<sup>3)</sup>, daß bei der Thermolyse dieses Peresters primär nur die Peroxidbindung gespalten wird. Der geringe Anteil der Äquilibrierung weist jedoch darauf hin, daß  $k_2 > k_{-1}$  ist<sup>22)</sup>. Unabhängig von der quantitativen Präzision unserer Messungen schließen diese den als Alternative diskutierten zweistufigen Zerfallsmechanismus aus, da er mit einem hohen Anteil an  $^{18}O$ -Äquilibrierung verbunden sein müßte. Interessant ist, daß bei den in Tab. 5 aufgeführten Photolyseversuchen, die bei  $-20^\circ$  in einer kristallinen Cyclohexan-Matrix durchgeführt wurden, die  $^{18}O$ -Markierung des Peresters **4** ( $R = C_3H_5$ ) relativ stark äquilibriert wurde, die von **4** ( $R = C_6H_{11}$ ) aber nur unwesentlich. Die Photolyse von **4** ( $R = C_3H_5$ ) erfolgt offensichtlich ebenso wie die Thermolyse (s. o.) als Zweistufenprozeß. Wegen des größeren Temperaturkoeffizienten von  $k_2$  bzw. der Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale aus dem primären Solvenskäfig gegenüber  $k_{-1}$  stellt man erst bei tiefer Temperatur  $^{18}O$ -Äquilibrierung fest. Es wurde allerdings nicht untersucht, ob die  $^{18}O$ -Äquilibrierung in diesem Beispiel einer unabhängigen 1.3-sigmatropen Umlagerung zu verdanken ist<sup>22)</sup>.

Tab. 5. Untersuchung der  $^{18}O$ -Äquilibrierung nach 50proz. Thermolyse (in Benzol,  $110^\circ$ ) bzw. Photolyse (in Cyclohexan-Matrix bei  $-20^\circ$ ) der Perester **4**

R	Atom-% $^{18}O$ -Markierung in der Carbonylposition von <b>4</b> <sup>a)</sup>		Abnahme des $^{18}O$ -Gehalts (Atom-%)
	vor dem Zerfall	nach 50% Zerfall	
<i>Thermolyse</i>			
$C_6H_5$	3.49	3.40	0.09
$C_3H_5$	3.88	3.88	0.00
	10.00	10.00	0.00
$C_6H_{11}$	3.99	4.07	~0
<i>Photolyse</i>			
$C_3H_5$	11.59	10.00	1.59
$C_6H_{11}$	11.52	11.43	0.09

<sup>a)</sup> Die Perester wurden zur Isotopenanalyse in die Benzylamide übergeführt. Deren  $^{18}O$ -Gehalt wurde massenspektroskopisch<sup>23)</sup> aus den M-, (M + 1)- und (M + 2)-Peaks ermittelt<sup>24)</sup>.

- <sup>22)</sup> M. J. Goldstein und H. A. Judson, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4120 (1970), stellten jüngst mit einer präziseren Analysenmethode einen geringen Anteil  $^{18}O$ -Äquilibrierung im Zuge der Thermolyse verschiedener Perester fest, interpretierten diese aber durch eine vom Radikal-Zerfall unabhängige 1.3-sigmatrope Umlagerung von **4**.
- <sup>23)</sup> C. G. Swain, G. Tsuchihashi und L. J. T aylor, Analytic. Chem. **35**, 1415 (1963); C. R. Reid und P. Kovacic, J. org. Chemistry **34**, 3308 (1969); K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2665 (1953).
- <sup>24)</sup> J. H. Beynon und A. E. Williams, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam 1963.

Welche Aussagen über den Mechanismus des Perester-Zerfalls und insbesondere über die Geometrie des Übergangszustandes dieser homolytischen Fragmentierung erlauben die kinetischen Daten der Tab. 1, nachdem gesichert wurde, daß die Perester **3** ( $n = 5-12$ ) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt homolytisch fragmentieren? In Abbild. 4 wird der Einfluß der Ringgröße auf die Geschwindigkeit der  $S_N1$ -Hydrolyse von 1-Methyl-cycloalkylchloriden<sup>8)</sup> und die kinetische Acidität der Cycloalkane<sup>11)</sup> mit dem Ringgrößeneffekt beim Perester-Zerfall verglichen. Der Übersichtlichkeit halber werden die relat. Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf die Cyclohexylverbindung ( $k = 1.0$ ), logarithmisch aufgetragen. Es fällt auf, daß die Geschwindigkeit der Radikalbildung aus den cyclischen Perestern im Gegensatz zu den  $S_N1$ -Solvolysen der 1-Methyl-cycloalkylchloride kein Minimum beim Sechsering und kein ausgeprägtes Maximum im Gebiet mittlerer Ringe zeigt. Aus dieser fehlenden konformativen Beeinflussung der Zerfallskonstanten cyclischer Perester folgt, daß im Übergangszustand dieser homolytischen Fragmentierung die Umhybridisierung am  $\alpha$ -C-Atom noch nicht weit fortgeschritten ist. Es handelt sich also um eine unsymmetrisch verlaufende homolytische Fragmentierung, bei der die Dehnung der schwachen Peroxidbindungen im Übergangszustand in wesentlich stärkerem Ausmaß erfolgt ist als die der festeren  $C_\alpha$ -CO-Bindung. Dies steht im Einklang mit anderen Versuchsergebnissen<sup>14)</sup>.

Ein möglicher Einwand gegen diese Deutung ist, daß die Kraftkonstanten der Winkeldeformation aus der Ebene von Alkyl-Radikalen geringer sind als von Carbonium-Ionen<sup>12)</sup> und daß die fehlenden konformativen Effekte bei der Radikalbildung hierin begründet liegen. Dieser Einwand läßt sich jedoch entkräften. Von *Overberger* wurde nämlich festgestellt<sup>25)</sup>, daß die Thermolysekonstanten cyclischer Azonitrile (s. Abbild. 4) fast ebenso stark wie die Solvolysenkonstanten der 1-Methyl-cycloalkylchloride von Ringspannungseffekten bestimmt werden (s. Abbild. 4). Die Reaktivitätsfolge von *Overberger* ist typisch für die symmetrische Fragmentierung von Azalkanen und nicht durch die Bildung mesomeriefähiger  $\alpha$ -Cyan-alkyl-Radikale begründet<sup>14)</sup>. 1.1'-Dimethyl-<sup>26)</sup> und 1.1'-Diphenyl-azocycloalkane<sup>27)</sup> zeigen denselben kinetischen Effekt der Ringgröße, während er bei den Perestern **3** ( $R = C_6H_5$ )<sup>27)</sup> fehlt.

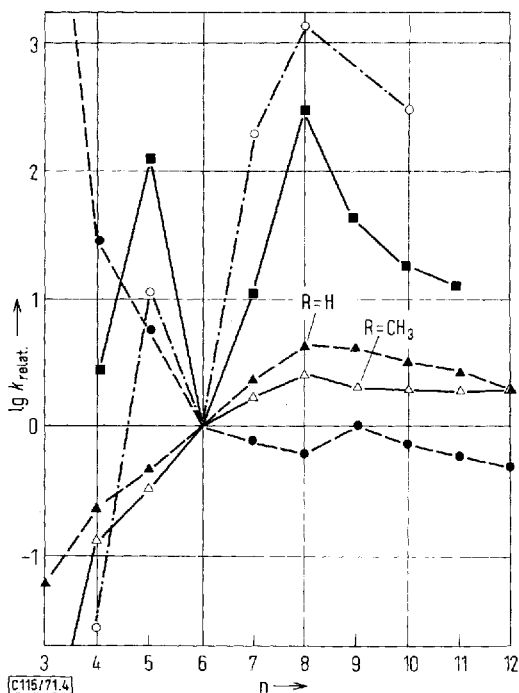
Der Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysekonstanten der Perester **3** wird vielmehr, wie bei der homolytischen Fragmentierung anderer aliphatischer Percarbonsäureester<sup>1,4,6)</sup>, durch den bereits erwähnten „polaren Effekt“ geprägt. Aus Abbild. 5 erkennt man, daß eine befriedigende lineare Beziehung zwischen den  $\lg k$ -Werten der Perester **3** und den Kopplungskonstanten  $J(^{13}C-H)$  der entsprechenden Cycloalkane besteht. Der s-Anteil der an der  $C_\alpha$ -CO-Bindung beteiligten Orbitale des  $\alpha$ -C-Atoms von **3**, also deren Elektronegativität, beeinflußt das Energieniveau des Übergangszustandes **2** dieser Fragmentierungsreaktionen durch Stabilisierung bzw. Destabilisierung der auftretenden Partialladungen.

25) C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker und J. Herbert, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2078 (1953).

26) J. Hinz, unveröffentlichte Ergebnisse.

27) J. Bonnekessel, Diplomarbeit, Univ. Münster 1970, und unveröffentlichte Ergebnisse.

Der Nachweis, daß im Übergangszustand der unsymmetrisch verlaufenden Perester-Fragmentierung die  $C_\alpha$ -CO-Bindung erst wenig gedehnt ist, macht es auch verständlich, daß die Stabilität der entstehenden Radikale keinen dominierenden Einfluß auf die Fragmentierungskonstanten von Perestern besitzt<sup>1)</sup>.



Abbild. 4. Bildungsgeschwindigkeit von Cycloalkylcarbonium-Ionen, -Carbanionen und -Radikalen.  $n$  = Ringgr e

- Hydrolysekonstanten der 1-Methyl-cycloalkylchloride in 80proz. Äthanol bei 25°<sup>8)</sup>
- Tritiodeprotonierungs-Konstanten von Cycloalkanen durch C siumcyclohexylamid bei 50°<sup>11)</sup>
- Thermolysekonstanten der 1,1'-Dicyan-azocycloalkane in Toluol bei 80°<sup>25)</sup>
- ▲ Thermolysekonstanten der Perester **3a** ( $R = H$ ) bei 110° in Äthylbenzol
- △ Thermolysekonstanten der Perester **3b** ( $R = CH_3$ ) bei 80° in Äthylbenzol

Das Kriterium des Ringgr eneneffekts zur Untersuchung der Geometrie des Übergangszustandes von Radikalbildungsreaktionen besitzt allgemeine Bedeutung. Eine Sichtung der Literatur<sup>28)</sup> zeigt schon, daß bei den meisten radikalischen Kettenreaktionen ebenfalls Cyclohexyl-Radikale vergleichbar rasch oder auch nur langsamer entstehen als Cyclopentyl-Radikale. Da Radikalketten nur ablaufen können, wenn

<sup>28)</sup> R. Srinivasan und F. I. Sonntag, *Canad. J. Chem.* **47**, 1627 (1969); R. F. Bridger und G. A. Russell, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3754 (1963); G. A. Russell, ebenda **80**, 4997, 5002 (1958); E. S. Huyser, H. Schinke und R. L. Burham, *J. org. Chemistry* **28**, 214 (1963); C. Walling und W. Thaler, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3877 (1961); P. Wagner und C. Walling, ebenda **87**, 5179 (1965); L. W. Menapace und H. G. Kuivila, ebenda **86**, 3050 (1964).

sämtliche Kettenschritte exotherm oder höchstens schwach endotherm verlaufen, ist dieses Ergebnis nach dem *Hammond-Prinzip*<sup>29)</sup> zu erwarten<sup>14)</sup>.

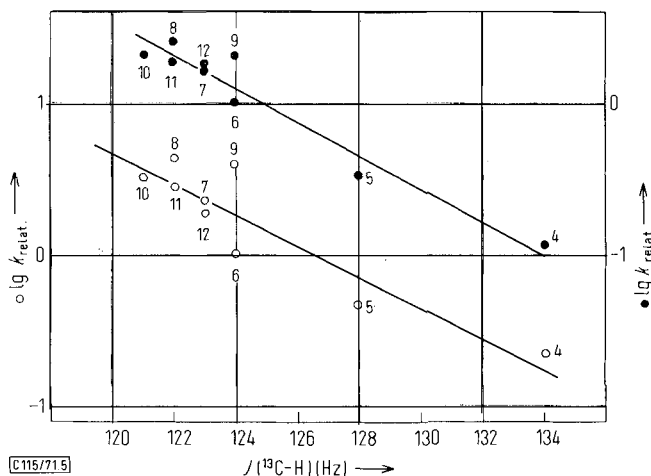


Abbildung 5. Korrelation der relativen Zerfallskonstanten ( $k_{\text{relat.}} \equiv 1$  für  $n = 6$ ) der Perester **3a** bei  $110^\circ$  (○) und **3b** bei  $80^\circ$  (●) in Äthylbenzol mit den Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C-H})$  cyclischer Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, den *Chemischen Werken Hüls* und dem *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*, Mülheim, für Chemikalien-spenden. Herrn Prof. Dr. *W. Simon*, Zürich, danken wir für die Bestimmung der Aciditätskonstanten.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Carbonsäuren

*Cyclodecancarbonsäure*: Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester<sup>30)</sup> wurde nach folgender modifizierter Synthese<sup>30)</sup> in Cycloundecanon übergeführt. Die Arbeiten wurden in einem gut ziehenden Abzug hinter Sicherheitsscheiben durchgeführt. In einem 1-l-Erlenmeyer-Kolben wurden zu 520 ccm konz. *Schwefelsäure* bei  $0^\circ$  unter kräftigem Rühren rasch 160 g (0.76 Mol) *Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester* getropft. Nach 5 Min. wurden 440 ccm  $\text{CHCl}_3$  und anschließend bei  $37\text{--}40^\circ$  Innentemp. in kleinen Portionen in 2.5 Stdn. 100 g (1.56 Mol) *Natriumazid* zugefügt. Aus Sicherheitsgründen wurde die Reaktionstemp. höher als der Siedepunkt von Stickstoffwasserstoffsäure gewählt. Der Kolbeninhalt wurde nun auf 2 kg Eis gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Der Ätherextrakt des Destillats wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 108 g (74%) *Cycloundecanon* mit  $\text{Sdp.}_{11}$   $117\text{--}119^\circ$  und  $n_D^{20}$  1.4819 (Lit.:  $\text{Sdp.}_{10}$   $117\text{--}118^\circ$ <sup>30)</sup>,  $n_D^{20}$  1.4810<sup>31)</sup>).

<sup>29)</sup> G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **77**, 334 (1955).

<sup>30)</sup> E. W. Garbisch und E. Wohllebe, J. org. Chemistry **33**, 2157 (1968).

<sup>31)</sup> H. C. Brown und K. Ichikawa, Tetrahedron [London] **1**, 221 (1957).

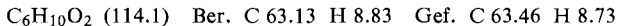
Aus diesem Produkt wurde durch Dibromierung und Favorskii-Reaktion<sup>30)</sup> *Cyclodecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester* mit 86% Ausb. erhalten. Zur Verseifung wurden 10.0 g (50 mMol) mit 5.6 g (0.1 Mol) *KOH* in Diäthylenglykol/Wasser 3 Stdn. auf 160° erhitzt. Ausb. 90%, Schmp. 103–105°. 9.0 g (50 mMol) der *Säure* wurden in langsamer Reaktion in 250 ccm absol. Äthanol über *Pd/Kohle* hydriert. Ausb. 95% *Cyclodecancarbonsäure* mit Schmp. 50–52° (Lit.<sup>32)</sup>; 50–51°). Die GC-Analyse einer Probe des mit Diazomethan bereiteten Methylesters zeigte keine Verunreinigung an. Auch die Hydrierung des *Cyclodecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylesters* gelang fast quantitativ. Die Verseifung des erhaltenen *Cyclodecancarbonsäure-methylesters* (Sdp.<sub>12</sub> 133°) wurde wie oben mit 90% Ausb. durchgeführt.

*Cyclononancarbonsäure*: *Cyclodecanon* wurde mit der wie vorstehend modifizierten Arbeitsweise<sup>30)</sup> aus *Cyclodecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester* oder aus *cis.trans-Cyclodecadien-(1.5)*<sup>33)</sup> durch Epoxydierung, Hydrierung und Chromsäure-Oxydation<sup>34)</sup> in guten Ausbeuten dargestellt. Durch Bromieren mit *NBS* und Favorskii-Umlagerung<sup>35)</sup> erhielt man *Cyclononancarbonsäure* mit Sdp.<sub>0,01</sub> 105–110°, Ausb. 40% (Lit.<sup>34)</sup>; Sdp.<sub>0,1</sub> 114–115°; 62%).

Die übrigen Cycloalkancarbonsäuren waren käuflich<sup>36)</sup>.

*1-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)* erhielt man aus *Methacrylsäure-methylester* und *Diazomethan*<sup>37)</sup> (25% Ausb.) nach anschließender alkalischer Verseifung<sup>37)</sup> (82% Ausb.) als farblose speckige Kristalle mit Schmp. 31–33° (Lit.<sup>37)</sup>; 32.4–34.3°).

*1-Methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)* wurde aus *Pentaerythrit-tetrabromid*<sup>38)</sup> über *Methylen-cyclobutan*<sup>39)</sup>, *1-Chlor-1-methyl-cyclobutan*<sup>8)</sup> und dessen Grignard-Verbindung<sup>40)</sup>, die mit *CO*<sub>2</sub> unter geringem Überdruck zur Reaktion gebracht wurde, dargestellt. Sdp.<sub>11</sub> 93°; die gaschromatographische Analyse des mit Diazomethan gewonnenen Methylesters zeigte keine Verunreinigung an.



*1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)* wurde in einer *Koch-Haaf-Synthese*<sup>41)</sup> aus *Cyclohexanol* im Gemisch mit 15% *Cyclohexancarbonsäure* hergestellt. Zur Reinigung wurden 78.2 g des Säuregemisches mit 58 g *Methanol* und 3 g *p-Toluolsulfonsäure* in 180 ccm *CCl*<sub>4</sub> 3 Stdn. unter Rückfluß verestert. Die nach dieser Zeit zurückgewonnene Säure erwies sich als reine *1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*. Durch 2stdg. Verseifung des isolierten Estergemisches mit 15 g *KOH* in 60 ccm 80proz. *Methanol* unter Rückfluß konnte zusätzlich reiner *1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester* gewonnen werden, dessen Verseifung nach längeren Reaktionszeiten gelang. Die Veresterungs- und Verseifungsdauer wurde durch gaschromatographische Kontrolle der Reaktionslösung bestimmt. Die mit 40% Ausb. erhaltene reine Säure siedete bei 111–114°/14 Torr (Lit.<sup>41)</sup>; 119°/20 Torr).

<sup>32)</sup> J. M. Marshall und C. V. J. Scanio, J. org. Chemistry **30**, 3019 (1965). Die hier beschriebene, von Cyclooctanon ausgehende Synthese führte ebenfalls in guter Ausb. zum Ziel.

<sup>33)</sup> K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. **99**, 1414 (1966); K. Schank und J. H. Felzmann, ebenda **100**, 3835 (1967).

<sup>34)</sup> Organikum, S. 340, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

<sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> K. Schenker und V. Prelog, Helv. chim. Acta **36**, 896 (1953); <sup>35b)</sup> A. C. Cope, E. Ciganek, C. F. Howell und E. E. Schweizer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4663 (1960).

<sup>36)</sup> Fa. Th. Schuchardt, München, bzw. Fluka AG, Buchs (Schweiz). Cyclooctancarbonsäure und Cyclodecancarbonsäure wurden von der BASF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

<sup>37)</sup> S. Siegel und C. G. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3815 (1950); E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver und J. D. Roberts, ebenda **83**, 2719 (1961).

<sup>38)</sup> H. B. Schurink in Organic Syntheses, Coll. Vol. II, 476 (1948).

<sup>39)</sup> J. D. Roberts und C. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3927 (1949).

<sup>40)</sup> S. I. c.<sup>34)</sup>, S. 489.

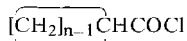
<sup>41)</sup> H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958).

*1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)* erhielt man aus *1-Methyl-cyclohexanol-(1)* durch *Koch-Haaf-Synthese*<sup>42)</sup> mit 73% Ausb. (Lit.<sup>42)</sup>: 89–94%), Sdp.<sub>40</sub> 124–130°, Schmp. 36–38° (Lit.<sup>42)</sup>: 132–140°/19 Torr; 38–39°). Das Gaschromatogramm des mit Diazomethan hergestellten Methylesters zeigte 2% Verunreinigung an.

Die Synthesen der *1-Methyl-cycloalkan-carbonsäure-(1)* mit 7–12 Ringgliedern wurden alle mit derselben Reaktionsfolge durchgeführt. Es wird daher nur ein Beispiel ausführlich beschrieben, die Angaben für die restlichen Glieder der Reihe werden tabellarisch gegeben.

*Cycloalkancarbonsäurechloride*: 94.9 g (0.61 Mol) *Cyclooctancarbonsäure* wurden mit 119 g (0.61 Mol) *Thionylchlorid* 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Destillation erhielt man 103.5 g (97%) farbloses, bei 110–113°/16 Torr (Lit.<sup>43)</sup>: 113–115°/13 Torr) siedendes *Cyclooctancarbonsäurechlorid*.

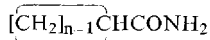
Tab. 6. Physikalische Daten und Ausbeuten der Cycloalkancarbonsäurechloride



n	Sdp./Torr		% Ausb.	Lit.
	gef.	Lit.		
7	84–86°/14	87–90°/15	95	44)
8	110–113°/16	110°/19	97	43)
9	115–118°/11	—	98	—
10	88–90°/0.3	—	97	—
11	143–144°/11	103.5–104.0°/1	95	45)
12	148–157°/12	130–137°/12	83	45a)

*Cycloalkancarbonsäureamide*: 103.5 g *Cyclooctancarbonsäurechlorid* tropfte man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in konz. wäbriges *Ammoniak*. Das farblose reine *Amid* wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. 87.8 g (96%), Schmp. 193–195° (Lit.<sup>46)</sup>: 193–194°).

Tab. 7. Physikalische Daten und Ausbeuten der Cycloalkancarbonsäureamide



n	Schmp.		% Ausb.	Lit.
	gef.	Lit.		
7	195–197°	192–193°	96	46)
8	193–195°	193–194°	96	46)
9a)	168–171°	176–177°	91	35b)
10b)	162–163°	—	94	—
11	165–168°	177–178°	95	47)
12	195–200°	198°	95	46)

a) C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO (169.3) Ber. C 70.96 H 11.32 Gef. C 71.09 H 11.36

b) C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO (183.3) Ber. C 72.08 H 11.55 Gef. C 72.40 H 11.45

42) *W. Haaf* in *Organic Syntheses* **46**, 72 (1966).

43) *A. O. Hellwig* und *H. Schubert*, *Z. Chem.* **1964**, 227.

44) *H. Schubert* und *H. Ladisch*, *J. prakt. Chem.* **18**, 203 (1962).

45) *L. J. Zakharkin* und *V. V. Korneva*, *Izo. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk.* **1962**, 1817, C. A. **58**, 7841 (1963).

45a) *Snia Viscosa*, Belg. Pat. 635434 (1964), C. A. **61**, 13 201 (1964).

46) *E. Müller* und *H. Huber*, *Chem. Ber.* **96**, 670 (1963).

47) *W. Dittmann*, *W. Kirchoff* und *W. Stumpf*, *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 30 (1965).

*Cycloalkancarbnitrile*: In einem 500-ccm-Dreihalskolben wurden 87.8 g (0.57 Mol) *Cyclooctancarbons ureamid* in 90 ccm wasserfreiem Benzol unter Rühren bei 75–80° Badtemp. langsam mit 64 ccm *Thionylchlorid* versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei der gleichen Temp. isolierte man durch Destillation 72.2 g (80%) farbl. *Cyclooctancarbonitril* mit Sdp.<sub>15</sub> 115–117° (Lit.<sup>46</sup>): Sdp.<sub>10</sub> 105°).

Tab. 8. Physikalische Daten und Ausbeuten der Cycloalkancarbnitrile  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{CHCN}$

n	Sdp./Torr		% Ausb.	Lit.
	gef.	Lit.		
7	85–88°/12	85–86°/10	87	46)
8	115–117°/15	105°/10	80	46)
9	128–129°/15	118–119°/12	89	46)
10	136–138°/11	—	92	—
11	152–153°/12	—	89	—
12	124–125°/3	94°/0.4	83	46)

*1-Methyl-cycloalkan-carbnitrile-(1)*: *Ammoniak* wurde, über festem KOH getrocknet, in einen 1-*l*-Dreihalskolben kondensiert, der sich in einem mit Aceton gef llten, durch einen Colora-Tauchk hler auf –40° gekühlten 6-*l*-Dewar-Gefäß befand. Der Kolben war mit Rührwerk und Trockeneisk hler bestückt. Zu 500 ccm fl. NH<sub>3</sub> gab man eine Spatelspitze *Eisen(III)-nitrat* und in kleinen Portionen 12 g (0.52 g-Atom) *Natrium*. Sobald das Natrium ausreagiert hatte, tropfte man zur grauen Suspension 70.3 g (0.45 Mol) *Cyclooctancarbonitril* und nach weiteren 90 Min. Rühren 96 ccm (1.0 Mol) *Dimethylsulfat*. Man ließ 15 Stdn. bei –35° ausreagieren und methylierte durch Zutropfen weiterer 48 ccm (0.5 Mol) *Dimethylsulfat* bei –35° nach. Nun ließ man langsam das Solvens verdampfen und behandelte den Rückstand mit Wasser und Äther. Aus der organischen Phase isolierte man nach Waschen und Trocknen *1-Methyl-cyclooctan-carbnitril-(1)* mit Sdp.<sub>12</sub> 104–106°, Ausb. 72%.

Tab. 9. Physikalische Daten und Ausbeuten der 1-Methyl-cycloalkan-carbnitrile-(1)

n	$[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$		
	Sdp./Torr	% Ausb.	Reinheit <sup>a)</sup>
7	82–86°/12	71	100
8	104–106°/12	72	90
9	— <sup>b)</sup>	62	96
10	— <sup>b)</sup>	70	96
11	146–148°/11	32 <sup>c)</sup>	92
12	50–53° <sup>d)</sup>	77	95

a) Gaschromatographisch bestimmt. Das Nebenprodukt war immer die Ausgangsverbindung.

b) In diesen Fällen wurde das Rohprodukt sofort zur Säure weiterverarbeitet.

c) Ausb. nicht maximiert.

d) Schmp.

*1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1)*: 55.5 g *1-Methyl-cyclooctan-carbnitril-(1)* wurden in 800 ccm 50proz. *Schwefelsäure* 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Dabei fielen 47.2 g (76%) *1-Methyl-cyclooctan-carbonsäure-(1)* aus, die durch 15% *Cyclooctancarbonsäure* verunreinigt waren. Das Säuregemisch wurde daher 2 Stdn. in 27 ccm *Methanol* und 100 ccm CCl<sub>4</sub> mit 2 g *p-Toluolsulfonsäure* unter Rückfluß verestert. 30.0 g unveresterte, 99% reine *1-Methyl-cyclooctan-carbonsäure-(1)* wurden durch Extraktion mit verd. Natronlauge, Säurefällung und Destillation isoliert. Die Reinigung durch partielle Veresterung mußte nur noch bei der



Synthese der 1-Methyl-cycloundecan-carbonsäure-(1) durchgeführt werden, in den anderen Beispielen war die Alkylierung quantitativ eingetreten.

Tab. 10. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysen der 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1)  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$

n	% Ausb.	Sdp./Torr Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Reinheit <sup>a)</sup> in %
				C	H	
7	71	96—102 <sup>b)</sup> /0.02 40—43 <sup>c)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (156.2)	Ber. 69.19	10.32	100
				Gef. 69.28	10.27	
8	76	100—114 <sup>b)</sup> /0.05 45—47 <sup>c)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (170.3)	Ber. 70.54	10.66	99
				Gef. 70.91	10.76	
9	71	140—150 <sup>b)</sup> /0.01 90—93 <sup>c)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (184.3)	Ber. 71.69	10.94	96
				Gef. 72.20	10.98	
10	75	152—160 <sup>b)</sup> /0.01 69—71 <sup>c)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (198.3)	Ber. 72.68	11.18	96
				Gef. 72.86	11.08	
11	64	— 58—62 <sup>b)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (212.3)	Ber. 73.53	11.39	92
				Gef. 73.39	11.50	
12	47	— 150—152 <sup>c)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (226.4)	Ber. 74.28	11.58	95
				Gef. 74.82	11.60	

<sup>a)</sup> Gaschromatographische Analyse der mit Diazomethan hergestellten Methylester.

<sup>b)</sup> Eine aus dem von Dr. K. E. Möller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, erhaltenen Methyl-ester<sup>48)</sup> gewonnene Probe schmolz bei 63—67° (Lit.<sup>49)</sup>: 75°).

<sup>c)</sup> Aus Äthanol.

Tab. 11.  $pK_{\text{MCS}}^*$ -Werte<sup>15)</sup> und Äquivalentgewichte der Cycloalkan- und 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1)  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C}(\text{R})\text{CO}_2\text{H}$  (R = H, CH<sub>3</sub>)

n	$pK_{\text{MCS}}^*$	Äquivalentgewicht	
		ber.	gef.
R = H			
3	7.20	86	89
4	7.28	100	104
5	7.47	114	113
6	7.48	128	128
7	7.50	142	144
8	7.60	156	166
9	7.62	170	(191)
10	7.62	184	185
11	7.61	198	200
12	7.62	212	217
R = CH <sub>3</sub>			
3	7.71	100	98
4	7.47	114	117
5	7.79	128	128
6	7.74	142	140
7	8.10	156	154
8	8.20	170	171
9	8.02	184	184
10	8.02	198	209
	7.98		209
11	8.18	212	212
12	8.10	226	226

<sup>48)</sup> K. E. Möller, Brennstoff-Chemie 47, 2 (1966). Wir danken Herrn Dr. Möller für die freundliche Überlassung dieses Esters.

<sup>49)</sup> M. Genas und T. Rull, Bull. Soc. chim. France 1962, 1837.

*Bestimmung der Aciditätskonstanten:* Die  $pK_{MCS}^*$ -Werte der Cycloalkan- und 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1)<sup>15)</sup> wurden von Simon im Laboratorium für organische Chemie der ETH-Zürich durchgeführt.

*Darstellung der 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäure-(1)-chloride:* Die 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1) wurden 2 Stdn. mit 1.5–2.0 Mol-Äquivv.  $SOCl_2$  erhitzt und die Säurechloride durch Destillation gereinigt.

Tab. 12. Physikalische Daten und Ausbb. der 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäure-(1)-chloride

n	Sdp./Torr	% Ausb.
3 <sup>50)</sup>	125–128°/760	79
4	140–142°/760	80
5 <sup>51)</sup>	58–59°/14	88
6 <sup>51)</sup>	65–66°/11	94
7	94–95°/14	93
8	111–112°/14	93
9	126–127°/14	66
10	93–96°/0.2	89
11	114–116°/0.4	89
12	100–103°/0.1	85

*Darstellung der Cycloalkan- und 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester:* 30 mMol absol. Pyridin und 30 mMol wasserfreies *tert.-Butylhydroperoxid* wurden in 20 cm Methylenchlorid bei 0° unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit 20 mMol *Säurechlorid* in 10 cm Methylenchlorid versetzt. Die Säurechloride der Cycloalkancarbonsäuren hatten sich nach 1 Stde. umgesetzt, die der 1-Methyl-cycloalkan-carbonsäuren-(1) mußten zum Erreichen guter Ausbeuten 20 Stdn. im Kühlschrank reagieren. Anschließend wurde mit Eiswasser, 1 n  $H_2SO_4$ , 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat chromatographierte man bei 0° an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) in einer 1.5 × 15-cm-Säule und eluierte mit Methylenchlorid. Manchmal mußte zum Entfernen restlichen *tert.-Butylhydroperoxids* die Chromatographie wiederholt werden. Durch Einengen der filtrierten Lösung i. Vak. und schließlich i. Hochvak. bei 0° erhielt man die *Persäureester* als farblose Öle oder Kristalle analysenrein. IR-Spektroskopisch wurde vor allem die Abwesenheit der OH-Bande des Hydroperoxids und der Carbonylbande der Säurechloride geprüft.

*Kinetik der Thermolyse der Cycloalkan- und 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester:* Die IR-spektroskopisch durchgeführten Messungen und die Radikal-Abfangversuche mit Galvinoxyl wurden wie früher<sup>17)</sup> durchgeführt. Sämtliche Messungen wurden mit unabhängig synthetisierten Peresterproben dupliziert. Bei einer der IR-spektroskopisch verfolgten Zerfallsreaktionen wurde eine äquimolare Menge 2.6-Di-*tert.-butyl-phenol* als Inhibitor zugesetzt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 14 und 15.

<sup>50)</sup> D. W. Hughes und J. C. Roberts, J. chem. Soc. [London] 1960, 903.

<sup>51)</sup> Dissertation G. Müller, Universität München 1962.

Tab. 13. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysen der Cycloalkan- und 1-Methylcycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C(R)}\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  (R = H,  $\text{CH}_3$ )

n	Ausb. %	$\nu_{\text{C=O}}/\text{CCl}_4$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	
R = H						
3	82	1770	1.4345	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (158.2)	Ber. 60.74 Gef. 60.47	8.92 8.85
4	79	1772	1.4388	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2)	Ber. 62.76 Gef. 62.71	9.36 9.35
5	77	1770	1.4444	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186.3)	Ber. 64.49 Gef. 64.46	9.74 9.73
6	77	1773	1.4507	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 66.41	10.07 10.04
7	75	1773	1.4582	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (214.3)	Ber. 67.25 Gef. 67.43	10.35 10.67
8	76	1771	1.4649	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (228.3)	Ber. 68.38 Gef. 68.79	10.59 10.65
9	63	1770	1.4688	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (242.4)	Ber. 69.38 Gef. 68.99	10.81 11.02
10	82	1771	1.4706	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (256.4)	Ber. 70.27 Gef. 70.38	11.01 11.02
11	77	1771	1.4714	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (270.4)	Ber. 71.07 Gef. 70.56	11.18 11.15
12	79	1772	1.4723	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.5)	Ber. 71.78 Gef. 72.13	11.34 11.46
R = $\text{CH}_3$						
3	77	1761	—	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2)	Ber. 62.76 Gef. 62.21	9.36 9.13
4	59	1766	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186.3)	Ber. 64.49 Gef. 64.33	9.74 9.73
5	74	1765	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 66.11	10.07 10.14
6	84	1764	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (214.3)	Ber. 67.25 Gef. 67.77	10.35 10.40
7	66	1764	—	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (228.3)	Ber. 68.38 Gef. 68.50	10.59 10.87
8	63	1761	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (242.4)	Ber. 69.38 Gef. 69.01	10.81 10.78
9	40	1767	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (256.4)	Ber. 70.27 Gef. 70.16	11.01 10.99
10	44	1764	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (270.4)	Ber. 71.07 Gef. 71.08	11.18 11.12
11	63	1765	—	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.5)	Ber. 71.78 Gef. 72.06	11.34 11.40
12	60	1764	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (298.5)	Ber. 72.43 Gef. 72.64	11.48 11.93

Tab. 14. Kinetik der Thermolyse von 0.04 Mol/l Cycloalkan- bzw. 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C}(\text{R})\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  in Äthylbenzol  
(R = H, CH<sub>3</sub>)

n	T °C	R = H 10 <sup>4</sup> k (sec <sup>-1</sup> )	T °C	R = CH <sub>3</sub> 10 <sup>4</sup> k (sec <sup>-1</sup> )
3	110.0	0.40 ± 0.01	130.0	6.62 ± 0.17
3a)	110.0	0.45 ± 0.005	130.0	6.61 ± 0.08
3			120.0	2.06 ± 0.04
3a)			120.0	2.13 ± 0.04
3			110.0	0.71 ± 0.02
3a)			110.0	0.78 ± 0.03
4	110.0	1.58 ± 0.01	80.0	1.08 ± 0.02
4a)	110.0	1.64 ± 0.02	80.0	1.12 ± 0.01
4	120.0	5.23 ± 0.18		
4	130.0	15.95 ± 0.21		
5	110.0	3.30 ± 0.07	80.1	3.12 ± 0.04
5a)	110.0	3.17 ± 0.04	80.1	3.05 ± 0.02
6	—	—	49.3	0.21 ± 0.01
6a)	—	—	49.3	0.21 ± 0.01
6	110.0	6.80 ± 0.08	80.2	9.26 ± 0.12
6a)	110.0	7.00 ± 0.17	80.1	9.21 ± 0.07
7	110.0	14.9 ± 0.55	80.0	15.4 ± 0.3
7a)	110.0	17.2 ± 0.11	80.0	15.6 ± 0.2
8	—	—	49.3	0.54 ± 0.02
8a)	—	—	49.3	0.60 ± 0.01
8	110.0	29.4 ± 0.25	80.0	22.3 ± 0.2
8a)	110.0	29.5 ± 0.22	80.0	24.0 ± 0.2
9	110.0	29.4 ± 0.61	79.9	18.0 ± 0.3
9a)	110.0	26.0 ± 0.55	80.1	19.7 ± 0.2
10	—	—	49.3	0.40 ± 0.01
10a)	—	—	49.3	0.47 ± 0.01
10	110.0	22.3 ± 0.16	79.9	16.9 ± 0.2
10a)	110.0	22.7 ± 0.36	79.9	18.6 ± 0.3
11	110.0	20.1 ± 0.24	80.0	17.0 ± 0.2
11a)	110.0	18.1 ± 0.26	80.1	17.7 ± 0.3
12	110.0	12.6 ± 0.18	80.0	15.0 ± 0.7
12a)	110.0	13.9 ± 0.17	80.0	17.3 ± 0.6

a) Zusatz von 0.04 Mol/l 2.6-Di-tert.-butyl-phenol.

Tab. 15. Radikalbildungsgeschwindigkeiten  $k_{\text{rad}}$  bei der Thermolyse der 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester  $[\text{CH}_2]_{n-1}\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  in Äthylbenzol bei 49.3° (Abfangversuche mit Galvinoxyl)

n	Perester (10 <sup>2</sup> Mol/l)	Molverhältnis Perester/ Galvinoxyl	10 <sup>6</sup> $k_{\text{rad}}$ . (sec <sup>-1</sup> )
4	18.53	63	1.10
4	14.03	111	1.11
5	18.03	102	3.04
5	16.72	49	3.14
6	13.01	58	10.6
6	15.65	65	10.2
6	7.14	55	10.6
7	9.32	27	17.9
7	13.37	55	17.8
8	9.67	40	27.6
8	8.85	31	28.1
9	10.16	33	21.5
9	7.94	26	23.2
10	9.17	25	22.9
10	11.08	30	21.5
11	5.89	19	21.6
11	12.07	39	20.4
12	7.51	24	15.7
12	5.82	19	16.1

#### Analyse der Zerfallsprodukte der Perester 3

a)  $\text{CO}_2$ -Bestimmungen wurden gravimetrisch ausgeführt, wie früher beschrieben<sup>17)</sup>; die Ergebnisse finden sich in Tab. 16.

b) *tert.-Butylalkohol- und Aceton-Bestimmung*: Perester-Proben wurden in Äthylbenzol gelöst und in abgeschmolzenen Ampullen unter  $\text{N}_2$  10 Halbwertszeiten thermolysiert. Die quantitativen Analysen wurden unter Mitführung eines zugewogenen Standards gaschromatographisch durchgeführt.

Bedingungen der Gaschromatographie: 2-m-Stahlsäulen; 17% Trikresylphosphat auf Kieselgur, Säulentemp. 40–60° bzw. 20% Apiezon L auf Kieselgur, Säulentemp. 70°. Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 mit Varian Integrator 477. Die Ergebnisse der Analysen finden sich in Tab. 17.

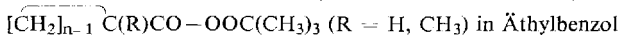
c) *Bestimmung von 2.3-Diphenyl-butan*: Die quantitative Bestimmung von *meso-* und *d,l-2.3-Diphenyl-butan* erfolgte gaschromatographisch mit Biphenyl bzw. 4-Methoxy-1-tert.-butyl-benzol als innerem Standard (Fraktometer Perkin-Elmer F 20 mit Varian-Integrator 477, 2-m-Stahlsäule mit 1% bzw. 15% Silikongummi SE 30 auf Chromosorb bei 150–160°). Es traten stets 2 Signale gleicher Intensität für die beiden Diastereomeren auf. Es wurde jeweils 1 ccm Lösung der Perester in Äthylbenzol unter  $\text{N}_2$  thermolysiert. Die Meßergebnisse sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 16. CO<sub>2</sub>-Ausbeute bei der Thermolyse der Perester  $[\text{CH}_2]_{n-1}\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{R})\text{CO}-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$   
 (R = H, CH<sub>3</sub>) in Äthylbenzol (0.1 Mol/l)

n	Perester		CO <sub>2</sub> -Ausb.	
	mg	mMol	mg	%
R = H 110°				
3	997.4	5.03	201.2	91
3	622.8	3.93	152.8	89
4	495.4	2.89	124.3	97
4	751.2	4.38	178.6	93
5	803.8	4.30	188.9	99
5	661.8	3.55	151.4	97
6	656.9	3.28	132.1	92
6	662.4	3.31	133.8	92
7	542.1	2.53	109.1	98
7	682.4	3.08	129.0	95
8	722.3	3.16	134.1	96
8	603.6	2.64	113.2	97
9	642.1	2.65	109.5	93
9	516.3	2.13	88.5	95
10	590.6	2.30	95.5	95
10	646.1	2.52	106.8	96
11	709.4	2.62	109.6	95
11	661.4	2.45	107.1	98
12	608.0	2.14	90.5	96
12	816.8	2.88	118.1	93
R = CH <sub>3</sub> 80°				
3 a)	394.4	2.290	89.2	88.5
3 a)	347.9	2.021	88.8	99.9
4	344.5	1.850	81.4	100.0
4	430.9	2.314	101.3	99.5
5	727.8	3.633	150.0	93.8
5	467.8	2.332	89.8	87.5
6	704.2	3.286	143.4	99.3
6	575.7	2.688	116.3	98.4
6 b)	386.8	1.805	79.8	100.4
6 b)	568.4	2.653	115.4	98.8
7	353.3	1.583	68.0	99.9
7	606.8	2.658	116.7	99.7
8	552.3	2.279	89.9	89.7
8	411.8	1.699	69.6	93.1
9	576.0	2.247	95.9	97.6
9	545.7	2.128	82.0	87.5
10	597.6	2.210	97.4	97.4
10	513.2	1.898	83.2	99.6
11	499.7	1.757	73.6	95.2
11	645.3	2.270	95.7	95.8
12	639.7	2.143	87.9	93.2
12	609.3	2.041	85.6	95.3

a) 120°. b) Zusatz einer äquimolaren Menge Galvinoxyl.

Tab. 17. Ausbeute an Aceton und tert.-Butylalkohol bei der Thermolyse der Perester



n	Perester mMol	tert.-Butylalkohol mMol	Aceton mMol
R = H 110°			
3	2.00	1.42	0.190
4	2.80	2.00	0.107
5	2.08	1.52	0.086
6	4.25	2.70	0.345
7	1.89	1.38	0.055
8	1.84	0.96	0.150
9	1.17	0.64	0.064
10	2.08	1.45	0.088
11	1.93	1.08	0.130
12	1.72	0.98	0.250
R = CH <sub>3</sub> 80°			
3 <sup>a)</sup>	0.437	0.278	0.026
4	0.186	0.127	—
5	0.210	0.154	—
6	0.211	0.158	—
7	0.317	0.221	—
8	0.307	0.232	—
9	0.240	0.167	—
10	0.229	0.163	—
11	0.182	0.126	—
12	0.202	0.125	—
6 <sup>b)</sup>	0.197	0.142	—
6 <sup>c)</sup>	0.206	0.132	—
6 <sup>d)</sup>	0.208	0.117	—
6 <sup>e)</sup>	0.154	0.046	—

a) 120°.

b) Zusatz von 4 Mol-Äquiv. 1,3-Dinitro-benzol.

c) Zusatz von 6 Mol-Äquiv. Styrol.

d) Zusatz von 6,5 Mol-Äquiv. Acrylnitril.

e) Zusatz von 2,1 Mol-Äquiv. Galvinoxyl.

d) *Bestimmung der Methylcycloalkane, Methylencycloalkane und Methylcycloalkene:* 1 ccm Perester-Lösung in Äthylbenzol wurde jeweils in einer kleinen Ampulle unter N<sub>2</sub> 10 Halbwertszeiten thermolysiert und anschließend mit innerer Eichung durch Fremdstoff-zuwaage gaschromatographisch analysiert. Die Bedingungen der Gaschromatographie waren sehr unterschiedlich, in vielen Fällen mußten 25-m-Kapillarsäulen verwendet werden. Einzelheiten finden sich in der Dissertation von Schacht<sup>2)</sup>, Ergebnisse s. Tab. 19.

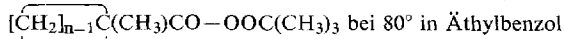
*Thermolyse von 1-Methyl-cyclopropan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylester in Äthylbenzol bei 120°:* 6.07 g (35.3 mMol) Perester wurden in 30 ccm Äthylbenzol im Einschlußrohr unter Stickstoff 12 Stdn. auf 120° erwärmt. Anschließend wurde der unter 50° siedende Anteil der Lösung in eine -70°-Falle kondensiert und in CCl<sub>4</sub> NMR-spektroskopisch untersucht. Die Abwesenheit von Olefinprotonen zeigte, daß kein Isobutyleen durch Ringöffnung entstanden war. Bei einem analogen Versuch in Benzotrichlorid mit Triphenylmethan-Zusatz war gaschromatographisch kein Methallylchlorid nachweisbar.

Tab. 18. Ausbeute an 2.3-Diphenyl-butan bei der Zersetzung von 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylestern  $\boxed{[CH_2]_{n-1}C(CH_3)CO-OOC(CH_3)_3}$  bei 80° in Äthylbenzol

n	Perester		2.3-Diphenyl-butan mg/ccm	Mol/Mol Perester
	Mol/l	mg/ccm		
3 <sup>a)</sup>	0.437	75.3	33.81	0.368
	0.437	75.3	35.18	0.383
4	0.186	34.7	8.26	0.211
	0.186	34.7	8.63	0.221
5	0.283	56.6	10.35	0.174
	0.283	56.6	8.04	0.135
6	0.313	67.1	14.84	0.226
	0.313	67.1	11.44	0.174
7	0.317	72.4	5.00	0.075
	0.317	72.4	4.79	0.072
8	0.307	74.4	8.31	0.129
	0.307	74.4	5.92	0.092
9	0.240	61.4	2.99	0.059
	0.240	61.4	2.90	0.058
10	0.229	61.8	2.91	0.060
	0.229	61.8	3.08	0.064
11	0.182	51.8	4.13	0.108
	0.182	51.8	3.41	0.089
12	0.202	60.2	7.43	0.175
	0.202	60.2	7.70	0.186

<sup>a)</sup> 120°.

Tab. 19. Ausbeute an Methylcycloalkan, 1-Methyl-cycloalkan-(1) und Methylencycloalkan bei der Zersetzung von 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-(1)-tert.-butylestern



n	Perester		Methyl- cycloalkan		Produktausbeute 1-Methyl- cycloalkan-(1)		Methylen- cycloalkan	
	Mol/l	mg/ccm	mg/ccm	Mol-%	mg/ccm	Mol-%	mg/ccm	Mol-%
5	0.358	71.8	7.28	24.2	6.63	22.5	1.81	6.2
	0.358	71.8	7.20	23.9	6.61	22.5	1.92	6.5
6	0.396	84.9	12.59	32.4	5.00	13.1	4.63	12.2
	0.396	84.9	12.56	32.3	4.83	12.7	4.71	12.4
6 <sup>a)</sup>	0.185	39.6	0	0	6.49	36.5	5.58	31.3
	0.185	39.6	0	0	6.41	36.0	5.33	30.0
7	0.241	55.1	4.05	15.0	5.45	20.5	4.01	15.1
	0.241	55.1	3.82	14.1	5.72	21.5	4.04	15.2
8	0.362	87.6	4.58	10.0	11.21	24.9	9.76	21.7
	0.362	87.6	4.50	9.9	11.49	25.6	9.98	22.2
12	0.135	40.4	6.55	26.6	10.24 <sup>b)</sup>	42.0		
	0.135	40.4	6.71	27.3	11.18 <sup>b)</sup>	45.9		

<sup>a)</sup> Zusatz von 1.7 Mol-Äquiv. Galvinoxyl.

<sup>b)</sup> Die gaschromatographische Trennung der isomeren Olefine gelang nicht, sie wurden daher gemeinsam bestimmt.



*Versuche mit Carbonyl-<sup>18</sup>O-markierten Persäureestern*

a) *Darstellung von Carbonsäure-benzylamiden als Vergleichsproben für die Massenspektroskopie:* Unter Rühren wurde zu 3,4 mMol des entsprechenden *Säurechlorids* in 10 ccm absol. Dioxan eine Lösung von 20 mMol *Benzylamin* in 10 ccm absol. Dioxan getropft. Das Gemisch wurde nach 1 Stde. in 50 ccm Eiswasser aufgenommen und mit 2*n* HCl angesäuert. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Tab. 20. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der Benzylamide RCONHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
Cyclopropyl	71	139—141°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO (175.2)	Ber. 75.40	7.48	7.99
				Gef. 75.11	7.50	7.81
Cyclohexyl	73	105—106°	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO (217.3)	Ber. 77.38	8.81	6.45
				Gef. 77.07	8.84	6.36
Phenyl	76	104—105°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.2)	Ber. 79.59	6.20	6.63
				Gef. 79.96	6.43	6,67

b) *Darstellung der <sup>18</sup>O-markierten Percarbonsäureester*

*Carbonsäuren:* Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 55.5 mMol *Säurechlorid* langsam zu 166 mMol *Pyridin* gegeben, wobei sich im Falle des Cyclopropancarbonsäurechlorids ein Niederschlag, in den anderen Fällen rote Lösungen bildeten. Unter Rühren wurde 1.0 g (55.5 mMol) *Wasser* (10 bzw. 30% <sup>18</sup>O-Gehalt)<sup>52)</sup> tropfenweise zugegeben. Es wurde weitere 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nun versetzte man mit 100 ccm Petroläther und leitete unter Eiskühlung 30 Min. einen kräftigen *HCl*-Strom hindurch, um das überschüssige Pyridin als Hydrochlorid auszufällen. Restlicher Chlorwasserstoff wurde durch Stickstoff vertrieben. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde die Lösung im Rotationsverdampfer eingengt, wobei direkt die <sup>18</sup>O-markierten *Carbonsäuren* in hinreichender Reinheit anfielen und durch die IR-Spektren identifiziert wurden.

Die Ausb. lag bei 97% für *Cyclohexancarbonsäure*, 100% für *Cyclopropancarbonsäure* und 90% für *Benzoessäure*.

Da das verwendete H<sub>2</sub><sup>18</sup>O nicht frei von Deuterium war, wurde folgender Kontrollversuch durchgeführt, der sicherstellen sollte, daß bei der Carbonsäuresynthese kein D-Einbau erfolgte. 3.65 g (25.0 mMol) *Cyclohexancarbonsäurechlorid* wurden in 5.9 g (75.0 mMol) *Pyridin* gelöst, gerührt und tropfenweise mit 500 mg (26.3 mMol) *Deuteriumoxid* (99.7% D<sub>2</sub>O)<sup>53)</sup> versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 25° wurde die Reaktionsmischung in 80 ccm Petroläther aufgenommen und die Carbonsäure wie beschrieben isoliert: 2.96 g (92%).

Diese wurde direkt mit 11.9 g (100 mMol) *Thionylchlorid* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Thionylchlorids i. Wasserstrahlvak. wurde das Rohprodukt destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 67—69° (Lit.<sup>54)</sup>; Sdp.<sub>17</sub> 67—67.5°, Ausb. 2.90 g (87%).

2.90 g (20 mMol) *Cyclohexancarbonsäurechlorid* wurden in 10 ccm Dioxan mit einer Lösung von 6.2 g (60 mMol) *Benzylamin* in 10 ccm Dioxan vereinigt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der nach Ansäuern mit 2*n* HCl abgesaugt, gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 3.5 g (81%); Schmp. 105—106°.

Die massenspektroskopische Analyse des *Benzylamids* ergab keinen Hinweis für einen Deuterium-Einbau in  $\alpha$ -Stellung.

<sup>52)</sup> H<sub>2</sub><sup>18</sup>O der Fa. Buchler, Braunschweig.

<sup>53)</sup> D<sub>2</sub>O der Fa. Roth, Karlsruhe.

<sup>54)</sup> W. F. Charnicki und J. B. Data, J. Amer. pharmac. Assoc. **45**, 65 (1956), C. A. **50**, 13833 (1956).

Die Darstellung der  $^{18}\text{O}$ -markierten *Carbonsäurechloride* und *Perester* erfolgte wie oben für die nicht markierten Verbindungen beschrieben.

*Durchführung der  $^{18}\text{O}$ -Äquilibrierungsversuche*

$^{18}\text{O}$ -Analyse der *Perester*: Proben der frisch bereiteten Persäureester wurden mit Benzylamin in die Benzylamide übergeführt, um ihren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt massenspektroskopisch zu bestimmen. Dazu wurden 6 mMol des *Peresters* mit 18 mMol *Benzylamin* 1 Stde. bei  $80^\circ$  gerührt und dann in 30 ccm eisgekühlte 2*n* HCl eingetragen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die Schmelzpunkte der so erhaltenen *Benzylamide* stimmten mit denen der Vergleichssubstanzen überein.

*Thermische Äquilibrierung*: Ca. 1 g der *Perester* wurde in 50 ccm Benzol gelöst und in einem Bombenrohr unter Stickstoff eingeschmolzen. Dieses erhitzte man eine Halbwertszeit auf  $110^\circ$ . Danach wurde die Lösung zur Reinigung durch eine mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral; Akt.-St. I) gefüllte Säule (15 × 200 mm) chromatographiert und das Eluat i. Vak. eingengt. Die anschließende Überführung des so zurückgewonnenen *Peresters* in das *Benzylamid* geschah, wie oben beschrieben, wobei die Reaktionslösung vor der Umkristallisation mit Aktivkohle gekocht werden mußte. Die dabei gewonnenen Benzylamide erwiesen sich als identisch mit den Vergleichsproben.

*Photolytische Äquilibrierung*: Eine Lösung des *Peresters* in 130 ccm Cyclohexan wurde bei  $-20^\circ$  eingefroren und mit einer UV-Lampe (135-Watt-Hochdruckbrenner) solange belichtet, bis ca. die Hälfte der Verbindung zerfallen war, was man an der Intensitätsabnahme der Carbonylbande im IR-Spektrum erkennen konnte. Dann wurde die Bestrahlung unterbrochen und die Lösung wie beschrieben aufgearbeitet.

$^{18}\text{O}$ -Isotopenanalyse: Die Massenpeaks  $M$ ,  $M + 1$  und  $M + 2$  wurden jeweils 10 mal mit dem Varian-SM1-MAT-Gerät mit Verstärkung registriert. Die Auswertung geschah durch Messen der Peakhöhe<sup>55)</sup>, die zur Standardisierung mit dem Verstärkungsfaktor der einzelnen Peaks multipliziert wurde (für den  $M$ -Peak: 1V; für  $M + 1$ - und  $M + 2$ -Peak: 0.3 V). Daraus errechnete man nach *Beynon*<sup>24)</sup> die Verhältnisse  $(M + 1)/M$  bzw.  $(M + 2)/M$  und deren Mittelwerte, die mit den theoretischen Werten für die natürliche Isotopenverteilung<sup>24)</sup> verglichen wurden. Die Standardabweichungen der nicht mit  $^{18}\text{O}$ -markierten Vergleichsproben betragen 0.002 Einheiten für  $(M + 1)/M$  und 0.0002 Einheiten für  $(M + 2)/M$ . In gleicher Weise wurden die Spektren der markierten Benzylamide ausgewertet. Die Berechnung des  $^{18}\text{O}$ -Isotopengehalts folgte aus der Gleichung<sup>24)</sup>

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)^* = \left(\frac{M+2}{M}\right)^* - \left(\frac{M+2}{M}\right) + \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)$$

wobei  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$  das natürliche Isotopenverhältnis 0.002 ist<sup>a)</sup>.

Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der markierten *Perester* errechnet sich dann aus der Formel

$$\text{Atom-}\% \ ^{18}\text{O} = \frac{100 \left[ \left(\frac{M+2}{M}\right)^* - \left(\frac{M+2}{M}\right) + 0.002 \right]}{1 + \left(\frac{M+2}{M}\right)^* - \left(\frac{M+2}{M}\right) + 0.002}$$

<sup>a)</sup> Die mit Sternchen gekennzeichneten Ausdrücke beziehen sich auf die markierten Verbindungen.

<sup>55)</sup> H. Birkenfeld, G. Haase und H. Zahn, Massenspektroskopische Isotopenanalyse, S. 46, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.

Tab. 21. Massenspektroskopische  $^{18}\text{O}$ -Analysen der Benzylamide  $\text{R}-\text{C}^{18}\text{O}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 

R	$\frac{\text{M}+1}{\text{M}}$		$\frac{\text{M}+2}{\text{M}}$		Atom-% $^{18}\text{O}$	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.		
<i>partielle Thermolyse bei 110° (bis ca. 50% Zers.)</i>						
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	Vergleichssubstanz	0.123	0.125	0.00908	0.00919	0.2
	vor der Thermolyse	0.132	—	0.0475	—	3.88
	nach der Thermolyse	0.130	—	0.0475	—	3.88
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	Vergleichssubstanz	0.123	0.125	0.00908	0.00919	0.2
	vor der Thermolyse	0.146	—	0.123	—	10.0
	nach der Thermolyse	0.145	—	0.123	—	10.0
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	Vergleichssubstanz	0.155	0.158	0.0132	0.0137	0.2
	vor der Thermolyse	0.158	—	0.0528	—	3.99
	nach der Thermolyse	0.163	—	0.0535	—	4.07
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Vergleichssubstanz	—	0.157	—	0.01359	0.2
	vor der Thermolyse	0.165	—	0.04778	—	3.49
	nach der Thermolyse	0.164	—	0.04680	—	3.40
<i>partielle Photolyse bei -20° (bis ca. 50% Zers.)</i>						
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	Vergleichssubstanz	0.123	0.125	0.00908	0.00919	0.2
	vor der Photolyse	0.1655	—	0.1387	—	11.59
	nach der Photolyse	0.1498	—	0.1178	—	10.00
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	Vergleichssubstanz	0.155	0.158	0.0132	0.0137	0.2
	vor der Photolyse	0.182	—	0.141	—	11.52
	nach der Photolyse	0.182	—	0.140	—	11.43

[115/71]