

Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyl-Radikalen, V¹⁾

Zur Geschwindigkeit und zur Stereochemie der Ringöffnung der stereoisomeren 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale

Scarlet Sustmann und Christoph Rüchardt*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23^{*)}

Eingegangen am 10. März 1975

Durch Thermolyse der drei stereoisomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1** bei 130°C in Lösung wurden die isomeren 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2** erzeugt, deren Ringöffnung zu 1,3-Diphenylallyl-Radikalen **3** untersucht wurde. Die Produktanalysen sowie die Ausbeuten der Produkte der Käfigrekombination als Funktion der Solvensviskosität und kinetische Messungen zeigen, daß die Ringöffnung und die Rekombination im Solvenskäfig konkurrierende Reaktionen sind. Die Ergebnisse lassen sich durch eine Bevorzugung der disrotatorischen Ringöffnung interpretieren. Eine nicht stereospezifische Ringöffnung ist als Alternative zu diskutieren, solange nicht auszuschließen ist, daß die Geschwindigkeit der Rekombination der isomeren 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale mit *tert*-Butoxy-Radikalen von sterischen Effekten wesentlich beeinflusst wird.

Ring Opening of Cyclopropyl Radicals, V¹⁾

Rates and Stereochemistry of Ring Opening of the Stereoisomeric 2,3-Diphenylcyclopropyl Radicals

The stereoisomeric 2,3-diphenylcyclopropyl radicals **2** were generated in solution by thermolysis of the three stereoisomeric *tert*-butyl 2,3-diphenyl-1-cyclopropanperoxycarboxylates **1** at 130°C. Their ring opening to 1,3-diphenylallyl radicals **3** was investigated. Product analyses and the dependence of the yields of the products of cage recombination on solvent viscosity as well as kinetic measurements demonstrate, that ring opening and cage recombination are competing reactions. The results can be interpreted in terms of a favoured disrotatory ring opening. As long as steric effects on the rates of cage recombination cannot be excluded rigorously, non-stereospecific ring cleavage is an alternative interpretation.

Elektrocyclische Reaktionen von Cyclopropyl-Radikalen zu Allyl-Radikalen wurden bislang nicht systematisch untersucht. Obwohl die Ringöffnung mit ca. 30 kcal/mol exotherm sein sollte²⁾, kann sie wegen einer relativ hohen Aktivierungsenergie in den meisten Fällen nicht mit intermolekularen Reaktionen der Cyclopropyl-Radikale konkurrieren. Die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung des unsubstituierten Cyclopropyl-Radikals

*¹⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

¹⁾ IV. Mitteil.: S. Sustmann, R. Sustmann und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 108, 1527 (1975).

²⁾ J. D. Roberts und D. Schuster, J. Org. Chem. 27, 51 (1962).

wurde in Gasphasenexperimenten zu $\leq 18 - 22$ kcal/mol³⁻⁵⁾ abgeschätzt. Durch geeignete Substitution kann die Aktivierungsbarriere soweit erniedrigt werden, daß die Ringöffnung auch in Lösung erfolgt. Die Stabilisierung des Allylsystems durch zwei Phenylgruppen scheint ein wesentlicher Faktor für die beobachtete Ringöffnung von 2,2-Diphenylcyclopropyl-Radikalen^{6, 7)}, 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikalen⁸⁻¹¹⁾ und 2,3-Diphenyl-1-aziridinyl-Radikalen¹⁾ zu sein. Es wurden allerdings auch bei der Reduktion von 1-Brom-2,2-dimethyl-3-(3-butenyl)cyclopropan mit Tri-n-butylzinnhydrid bei 130°C ringgeöffnete Produkte beschrieben¹²⁾. Ringspannungseffekte dürften für die ESR-spektroskopisch beobachtete Ringöffnung des Bicyclobutyl-Radikals verantwortlich sein¹³⁾.

Die Stereochemie der Ringöffnungsreaktion von Cyclopropyl-Radikalen wurde bislang nicht experimentell untersucht. An Versuchen, ihre Stereochemie theoretisch vorauszuberechnen, hat es nicht gefehlt. Während für das Cyclopropyl-Kation und das Cyclopropyl-Anion Symmetriebetrachtungen nach Woodward und Hoffmann¹⁴⁾ Voraussagen über die Art der Ringöffnung erlauben, die auch experimentelle Bestätigung fanden¹⁵⁻¹⁷⁾, führen topologische Betrachtungen für das Radikal zu keiner eindeutigen Aussage.

Die Analyse von Zustandskorrelationsdiagrammen¹⁸⁾ sowie EH-Rechnungen¹⁹⁾ ließen eine Bevorzugung der konrotatorischen Bewegung vermuten. Semiempirische²⁰⁻²⁵⁾ und ab initio^{26, 27)}-Rechnungen, die seit 1971 veröffentlicht wurden (Tab. 1), zeigen jedoch meist eine Begünstigung der Disrotation an. Die Differenz der berechneten Aktivierungsenergien von Kon- und Disrotation schwankt allerdings zwischen 28 und 0 kcal/mol.

³⁾ A. S. Gordon, *Pure Appl. Chem.* **5**, 441 (1962).

⁴⁾ J. A. Kerr, A. Smith und A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1400.

⁵⁾ G. Greig und J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3338 (1966); **63**, 1369 (1967).

⁶⁾ H. M. Walborsky und J. C. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7573 (1970).

⁷⁾ J. W. Wilt, R. A. Dabek und K. C. Welzel, *J. Org. Chem.* **37**, 425 (1972).

⁸⁾ J. C. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3669.

⁹⁾ S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4759.

¹⁰⁾ S. Sustmann und Ch. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4765.

¹¹⁾ A. Barmetler, Ch. Rüchardt, R. Sustmann, S. Sustmann, R. Verhülsdonk, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4389.

¹²⁾ C. Descoings, M. Julia und H. van Sang, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 4087.

¹³⁾ P. J. Krusic, J. P. Jesson und J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4566 (1969).

¹⁴⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

¹⁵⁾ P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5174 (1969); J. W. Hauser und J. T. Uchic, *J. Org. Chem.* **37**, 4087 (1972).

¹⁶⁾ M. Newcomb und W. T. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7186 (1973); **96**, 2968 (1974).

¹⁷⁾ R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1753 (1967); R. Huisgen, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Bd. II, S. 175, Butterworths, London 1971.

¹⁸⁾ H. C. Longuet-Higgins und E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2045 (1965).

¹⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).

²⁰⁾ E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2257 (1971).

²¹⁾ M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4290, 4291 (1971).

²²⁾ M. J. S. Dewar, *Fortschr. Chem. Forsch.* **23**, 1 (1971).

²³⁾ G. Szeimis und G. Boche, *Angew. Chem.* **83**, 979 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 912 (1971).

²⁴⁾ D. T. Clark und D. B. Adams, *Nature (London), Phys. Sci.* **233**, 121 (1971).

²⁵⁾ M. J. S. Dewar, *Org. Kolloquium, Univ. Freiburg am 17. 1. 1975*.

²⁶⁾ P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 959 (1974).

²⁷⁾ L. Farnell und W. G. Richards, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 334.

Tab. 1. Berechnete Aktivierungsenergien (kcal/mol) für die Ringöffnung des Cyclopropyl-Radikals zum Allyl-Radikal

Methode	Aktivierungsenergie der Ringöffnung (kcal/mol)		Literatur
	disrot.	konrot.	
MINDO/2	30	44	20)
MINDO/2	24.7	52.3	21., 22)
MINDO/2	30.1	37.5	23)
CNDO/2	31.8	40.7	23)
MINDO/3	29.1	29.3	25)
ab initio	43 ^{a)}	55	26)
ab initio	35 ^{b)}	—	26)
ab initio	60	> 60	27)

^{a)} Radikalisches Zentrum planar.

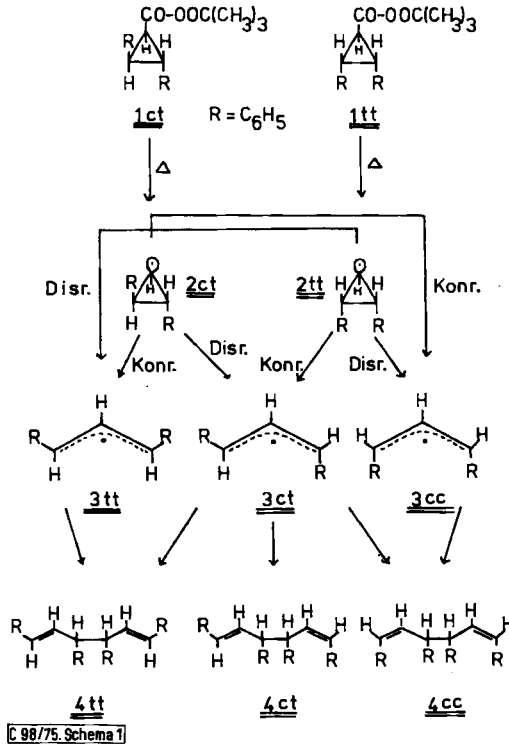
^{b)} Radikalisches Zentrum gewinkelt.

Wegen der wenigen experimentellen Daten sowie der Widersprüche in den theoretischen Aussagen schien eine experimentelle Untersuchung der Ringöffnung von Cyclopropyl-Radikalen an Modellsstoffen wünschenswert. Hierzu bedienen wir uns der *cis-trans*-isomeren 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale.

A. Stereochemie der durch Ringöffnung entstandenen Produkte

Für Cyclopropyl-Radikale, die durch Substituenten in 2,3-Stellung im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie stehen, ergeben sich bei electrocyclischen Umwandlungen, je nachdem ob diese dis- oder konrotatorisch erfolgen, verschiedene Möglichkeiten. Dies ist in Schema 1 gezeigt. Bei einer disrotatorischen Öffnung wird aus dem Cyclopropyl-Radikal **2ct**²⁸⁾ das Allyl-Radikal **3ct** gebildet. Aus dem isomeren Radikal **2tt** entstehen auf diese Weise die Allyl-Radikale **3tt** und **3cc**. Bei einer Konrotation sollten aus **2tt** das Allyl-Radikal **3ct**, aus **2ct** dagegen die Radikale **3tt** und **3cc** hervorgehen. Da aus den stereoisomeren 1,3-Diphenylallyl-Radikalen **3** durch Dimerisierung drei stereoisomere Hexadiene (**4tt**, **ct**, **cc**) jeweils als Diastereomerenpaar entstehen können, ist im Prinzip die Möglichkeit gegeben, aus der Zusammensetzung der Produkte **4** Rückschlüsse auf die Stereochemie der Ringöffnungsreaktion der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2** zu ziehen. Aus einem dieser Radikale müßten bei stereospezifischer Ringöffnung die diastereomeren Hexadiene **4tt** und evtl. **4cc** (vgl. D. 1) mit *trans,trans*- bzw. *cis,cis*-Stereochemie an den Doppelbindungen entstehen, aus dem anderen die Diastereomerenpaare aller drei Hexadiene. Es wurde eine Analyse der bei der electrocyclischen Umwandlung der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2tt** und **2ct** entstehenden Hexadiene vorgenommen. Die Radikale wurden aus den stereoisomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylestern **1ct** und **1tt** durch Thermolyse in Lösung (Äthylbenzol, Mesitylen, Cumol, Benzol) bei 130°C erzeugt.

²⁸⁾ Die Indices *c* (*cis*) und *t* (*trans*) beziehen sich hier und im folgenden bei den Cyclopropylverbindungen (und Radikalen) auf die Stellung der Substituenten in 2,3-Position relativ zum (ursprünglichen) Substituenten in 1-Stellung, bei den Allylverbindungen auf die Stereochemie an den Doppelbindungen (s. Schema 1).



Schema 1. Stereochemie der 1,3-Diphenylallyl-Radikale bei kon- bzw. disrotatorischer Ringöffnung der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2ct** und **2tt**

Durch gaschromatographische Analyse der Hexadiene **4** im Rohprodukt und NMR-Analyse nach DC-Trennung ließ sich zeigen, daß aus **1ct** und **1tt** das gleiche Isomerenmisch zweier Hexadiene im Verhältnis 1 : 1 entsteht. Kugelrohrdestillation im Hochvakuum, Dünnschichtchromatographie und fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther lieferte die beiden Hexadiene mit Schmp. 140,5–141,5°C (farblose Nadeln) bzw. 138–142°C (farblose Quader). Beim Mischschmelzpunkt zeigten sie eine Depression. Sie wurden durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. Es handelt sich um die beiden Diastereomeren **4tt** mit *trans,trans*-Konfiguration, die im IR-Spektrum starke Banden bei 950 bzw. 959 cm⁻¹ aufweisen. Die Lage dieser Banden ist für *trans*-substituierte Doppelbindungen charakteristisch²⁹⁾. Auch die UV-Spektren kennzeichnen die *trans,trans*-Konfiguration der beiden Diastereomeren. Während die Bandenlagen (253,5, 285,7 und 293,5 nm) und deren Extinktionskoeffizienten (log ε = 4,33, 3,87, 3,51) mit den Werten *trans*-substituierter Styrole annähernd identisch sind^{30–32)}, unterscheiden

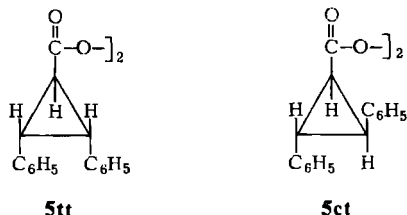
²⁹⁾ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2. Aufl., S. 34, Methuen Ltd., London 1958.

³⁰⁾ L. Skattebol und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4085 (1958).

³¹⁾ G. A. Jeffrey, H. P. Koch und S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1118; H. P. Koch, ebenda **1948**, 1123.

³²⁾ C. G. Overberger und D. Tanner, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 369 (1955).

sie sich von denen der entsprechenden *cis*-Verbindungen³³⁾ erheblich. Zu diesen Ergebnissen gelangten gleichzeitig *Bieberbach* und *Boche*⁹⁾. Sie erzeugten die Diphenylcyclopropyl-Radikale aus den Diacylperoxiden **5ct** und **5tt** durch Thermolyse in Benzol bei 80°C, in Äthylbenzol bei 130°C und in Benzonitril bei 150°C.

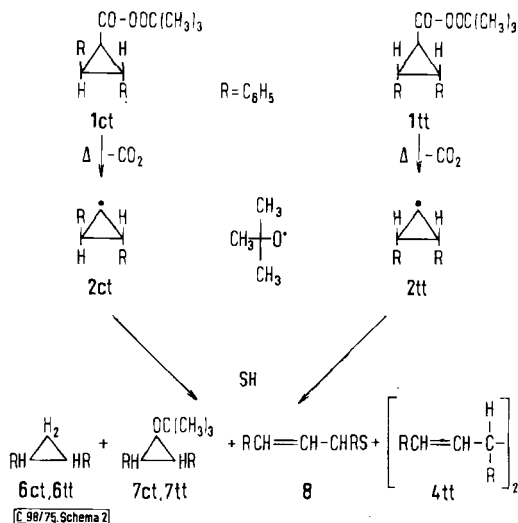


Das Entstehen der beiden Isomeren im Verhältnis 1 : 1 läßt sich nur durch Dimerisierung eines Radikals zu einem Diastereomerenpaar zwanglos deuten³⁴⁾. Wir nehmen an, daß die Stereoisomerisierung der Allyl-Radikale **3** zum stabilsten Isomeren **3tt** unter den Versuchsbedingungen schneller abläuft als die Dimerisierung.

B. Quantitative Produktanalysen

1) Thermolyse der 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1ct** und **1tt**

Zur Bestimmung der Ausbeuten sämtlicher Zerfallsprodukte thermolysierten wir die stereoisomeren Perester **1ct** und **1tt** in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher H-Donoraktivität. Stets war die CO₂-Ausbeute hoch, bei 90% oder darüber. Neben den



Schema 2. Zerfallsprodukte bei der Thermolyse von *cis,trans*-(**1ct**) und *trans,trans*-(**1tt**) 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester in Lösungsmitteln SH

³³⁾ L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukow und M. M. Shemyakin, Bl. Acad. Sci. USSR Chem. Div. 1963, 963.

³⁴⁾ W. G. Brown und D. E. McClure, J. Org. Chem. 35, 2036 (1970).

Tab. 2. Produkte der Thermolysc der Perester 1ct und 1tt in verschiedenen Lösungsmitteln SH bei 130°C

Solvens SH	Perester	% 8 ^{a)}	% 4 ^{a)}	% 6 ^{a)}	% 7 ^{a)}	% CO ₂ ^{a)}	% 8 + 4 ^{b)}	% 6 + 7 ^{b)}	r ^{c)}	r _{ct} /r _{tt} ^{c)}
Äthylbenzol	1tt	56.9	6.1	2.3	10.5	97.6	64.5	13.0	4.96	2.3
	1ct	68.6	11.4	3.5	3.6	92.6	86.4	7.6	11.4	
Mesitylen	1tt	46.3	17.3	1.5	12.7	96.5	66.0	14.7	4.5	2.0
	1ct	54.6	24.5	4.1	4.5	93.7	84.4	9.2	9.2	
Cumol	1tt	57.0	9.6	1.1	11.6	97.5	68.8	13.0	5.3	2.2
	1ct	70.0	12.4	2.1	5.0	94.0	87.7	7.6	11.5	
Decalin	1tt	28.2	16.4	4.2	18.0	96.4	46.3	23.3	2.0	1.9
	1ct	34.3	18.3	4.7	9.3	89.0	59.4	15.7	3.8	
Benzol	1tt	—	22.9	0.8	8.0	—	22.9 ^{a)}	8.8 ^{a)}	(2.6)	(2.6)
	1ct	—	38.9	—	5.7	—	38.9 ^{a)}	5.7 ^{a)}	(6.8)	(6.8)

a) Bezogen auf eingesetzte Menge I.

b) Bezogen auf CO₂-Ausbeute.c) $r = (8 + 4)/(7 + 6)$.

Hexadienen **4tt** isolierte man gekreuzte Dimere **8** (s. Schema 2) der 1,3-Diphenylallyl-Radikale **3** und der vom Solvens durch Angriff des *tert*-Butoxy-Radikals abgeleiteten Radikale **S**. Auch bei diesen Kreuzprodukten wurde jeweils eine intensive IR-Absorption bei $\approx 965\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die charakteristisch für *trans*-substituierte Doppelbindungen ist²⁹⁾. 1,3-Diphenylpropen wurde nicht gefunden.

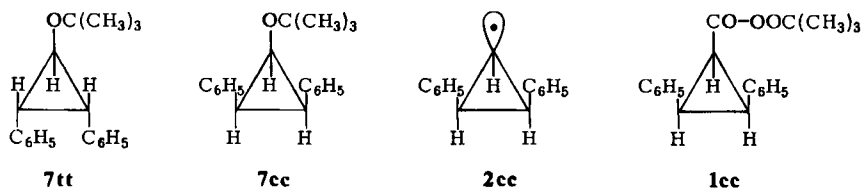
Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur^{6,35)}, wonach Allyl-Radikale unterhalb 450°C nur durch Radikal-Radikal-Kombination reagieren und keine H-Abstraktion erfolgt³⁵⁾. Die Produkte mit Cyclopropangerüst (**6**, **7**) zeigten jeweils die gleiche Stereochemie, wie sie im Radikalgenerator vorgegeben war. Infolge der guten H-Donoraktivität der Lösungsmittel sind die 1-*tert*-Butoxy-2,3-diphenylcyclopropane **7** als Produkte der Käfigrekombination zu betrachten.

Daneben erhielt man in Ausbeuten von 0.12–0.2 mol/mol Perester Dimere der vom Lösungsmittel abgeleiteten Radikale. Sämtliche Verbindungen wurden isoliert, meist durch DC, und durch Analyse, Gaschromatographie, Massen-, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Quantitative Analysen wurden gaschromatographisch in mehreren Parallelversuchen mit innerer Eichung durchgeführt. In Tab. 2 sind die quantitativen Bestimmungen zusammengefaßt.

2) Stereochemie der durch Radikalrekombination entstandenen *tert*-Butyl(2,3-diphenylcyclopropyl)äther **7**

Thermolyse des *cis,cis*-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylesters **1cc**

Bei der Analyse der Zerfallsprodukte des *trans,trans*-substituierten Cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylesters **1tt** wurden nur *tert*-Butyl(*trans,trans*-2,3-diphenylcyclopropyl)-äther (**7tt**) gefunden und kein *cis,cis*-Äther **7cc**. Die Stereochemie der Ausgangsverbindung **1tt** blieb also im Rekombinationsprodukt **7tt** erhalten.



Experimentelle Ergebnisse^{36–38)}, Berechnungen³⁹⁾ und spektroskopische Daten⁴⁰⁾ weisen auf eine pyramidale Struktur des Cyclopropyl-Radikals.

Die Inversionsfrequenz der unsubstituierten Verbindung liegt in der Größenordnung von $10^9 - 10^{10}\text{ s}^{-1}$ ⁴⁰⁾. Die Inversion könnte also erfolgreich mit einer Rekombination, deren Geschwindigkeitskonstante etwa $10^9\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ betragen sollte^{41–44)}, konkurrieren.

³⁵⁾ J. R. Nesby und A. S. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 825 (1957).

³⁶⁾ T. Ando, H. Yamanaka, F. Namigata und W. Funasaka, J. Org. Chem. **35**, 33 (1970).

³⁷⁾ M. J. S. Dewar und J. M. Harris, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3652 (1969).

³⁸⁾ J. Jakobus und D. Pensak, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 400.

³⁹⁾ R. C. Bingham und M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7180, 7182 (1973); L. J. Altman und R. C. Baldwin, Tetrahedron Lett. **1971**, 2531.

⁴⁰⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **39**, 2147 (1963).

⁴¹⁾ R. A. Sheldon und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5175 (1970).

⁴²⁾ J. P. Engstrom und F. D. Greene, J. Org. Chem. **37**, 968 (1972).

⁴³⁾ R. C. Neuman jr. und J. V. Behar, J. Org. Chem. **36**, 657 (1971).

⁴⁴⁾ J. A. Kerr und A. F. Trotman-Dickenson, Progr. React. Kinet. **1**, 106 (1961).

Das experimentelle Ergebnis der ausschließlichen Bildung von **7 tt** ließe sich durch sterische Hinderung der Rekombination mit dem invertierten 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikal **2cc** deuten. Wir synthetisierten deshalb den *all-cis*-substituierten 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester (**1cc**). Dieser sollte, falls eine rasche Inversion der Rekombination vorgelagert ist und sterische Hinderung der Rekombination mit **2cc** auftritt, ebenfalls zum *trans,trans*-substituierten Äther **7 tt** führen. Die Ergebnisse der Produktanalyse in Äthylbenzol und Cumol finden sich in Tab. 3. Die Gesamtausbeute an **7** ist geringer als bei der Thermolyse der Perester **1ct** oder **1tt**. Dieses Ergebnis wurde unabhängig auch aus kinetischen Daten erhalten (vgl. C).

Tab. 3. Ausbeuten bei der Thermolyse von **1cc** in Äthylbenzol und Cumol bei 130°C (nicht auf CO₂-Ausb. bezogen)

	8 (%)	4 (%)	8 + 4 (%)	7 (%)	6 (%)	7 + 6 (%)	$r_{cc}^{a)}$
Äthylbenzol	60.1	10.7	70.8	1 ^{b)} ; 1.5 ^{c)}	1–2	4	17.7
Cumol	59.7	11.3	71.0	1–2 ^{b)} ; 1.5 ^{c)}	1.5	4	17.7

a) $r_{cc} = (8 + 4)/(7 + 6)$.

b) **7 tt**.

c) **7 cc**, s. exp. Teil.

Der Äther **7 tt** entsteht nur in einer Ausbeute von $\approx 1\%$, wie durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material gezeigt werden konnte. Die Rekombination erfolgt somit bevorzugt von der Seite der austretenden Gruppe, bei der Thermolyse von **1 tt** sogar ausschließlich. Dies entspricht auch der Reaktion, bei der die Radikale die kürzeste Wegstrecke zurücklegen müssen (least motion reaction).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um diese Stereoselektivität der Rekombination zu deuten. Entweder erfolgt die Inversion tatsächlich langsamer als die Rekombination. Oder die Rekombination kann nach erfolgter Inversion nicht mehr erfolgreich mit anderen Prozessen, wie der Ringöffnung oder der Trennung des Radikalpaares durch Diffusion konkurrieren, da vor der Rekombination zusätzlich eine Rotation des Cyclopropyl-Radikals um seine Achse erfolgen muß. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß die Rotation der limitierende Faktor ist, da Käfigrekombination stets mit starkem Verlust der optischen Aktivität verbunden ist^{42,45}. Schließlich ist denkbar, daß die Rekombination von **2 tt** wegen fehlender sterischer Hinderung schneller erfolgt als die des durch Inversion entstehenden Radikals **2cc**. Deshalb ist nur die Rekombination des letzteren nicht stereospezifisch. Hiermit ließe sich auch die geringere Ausbeute an Äthern **7** bei der Thermolyse von **1cc** deuten. Es könnte allerdings auch sein, daß **2cc** rascher Ringöffnung eingeht als **2 tt** und die geringere Ätherausbeute aus **1cc** hierdurch verursacht ist.

3) Ringöffnung und Rekombination als Konkurrenzreaktionen der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2**

Aus Tab. 2 erkennt man, daß in allen Fällen mehr ringgeöffnetes Produkt aus dem *trans*-substituierten Perester **1ct** als aus dem *cis*-substituierten **1tt** erhalten wird. Die wechselseitige Beziehung zwischen den Produkten der Käfigrekombination und ringgeöffnetem Produkt läßt eine Konkurrenz zwischen Ringöffnung und Rekombination vermuten. In Tab. 2 sind die Summen der Ausbeuten an Produkten mit Allyl-**(8 + 4)** bzw. Cyclopropangerüst **(6 + 7)** für die Zersetzung der isomeren Perester **1ct** und **1tt**

45) M. J. Tremelling und J. M. McBride, J. Org. Chem. **37**, 1073 (1972).

gezeigt. Bildet man das Verhältnis dieser Werte, so läßt sich eine Konkurrenzkonstante r definieren, die durch das Verhältnis von Ringöffnungsgeschwindigkeit k_0 zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktion (k_H) und der Rekombination (k_c) gegeben ist:

$$r = \frac{k_0}{k_H + k_c} = \frac{\text{Produkte mit Allylgerüst}}{\text{Produkte mit Cyclopropangerüst}}$$

Diese Definition der Konkurrenzkonstanten ist möglich, da die betrachteten Reaktionen gleicher Ordnung sind ($k_0 = 1.$ Ordnung; $k_H, k_c = \text{pseudo } 1.$ Ordnung). Für die Geschwindigkeit der H-Abstraktion (k_H) durch Cyclopropyl-Radikale ist wegen ihrer bekannt kleinen Selektivität^{6,46)} kein nennenswerter Unterschied für die Isomeren zu erwarten. Käfigreaktionen erfolgen extrem rasch ($k_c = 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$; $\Delta H \approx 1 \text{ kcal/mol}$)⁴⁷⁾. Untersuchungen haben gezeigt, daß ihr Anteil nur geringfügig von sterischen Effekten beeinflusst wird^{47b)}. Infolge der hohen Rekombinationsgeschwindigkeit ist anzunehmen, daß $k_H < k_c$.

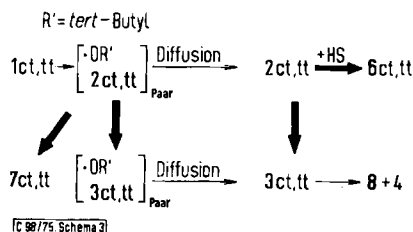
Für das Verhältnis der Konkurrenzkonstanten r_{ct}/r_{tt} ergibt sich experimentell ein Wert von 2.1 (Tab. 2) unabhängig vom Solvens

$$\frac{r_{ct}}{r_{tt}} = \frac{k_{0(ct)}}{k_{0(tt)}} \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{c(ct)}} = 2.1$$

In Analogie erhält man für r_{cc}/r_{tt} :

$$\frac{r_{cc}}{r_{tt}} = \frac{k_{0(cc)}}{k_{0(tt)}} \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{c(cc)}} = 3.5$$

Obwohl der Reaktionsablauf komplexer ist als es dem Schema 2 entspricht (Schema 3), kann man in erster Näherung die einfache Definition der Konkurrenzkonstanten r bzw. r_{ct}/r_{tt} beibehalten, da in beiden durch fette Pfeile gekennzeichneten Konkurrenzsystemen von Schema 3 die mit der Ringöffnung konkurrierenden Reaktionen für diastereoisomere Cyclopropyl-Radikale 2 mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.



Schema 3. Konkurrenzreaktionen für den Zerfall der isomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester

C. Kinetische Untersuchungen zum Zerfall der isomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester 1

Die Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter der isomeren Perester 1ct, 1tt und 1cc wurden durch IR-spektroskopische Verfolgung der zeitlichen Abnahme der Carbonylbande bestimmt. Aus den Daten in Tab. 4 lassen sich Rückschlüsse über den Zerfallsmechanismus ziehen.

⁴⁶⁾ T. Shono, M. Akashi und R. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1507.

⁴⁷⁾ ^{47a)} M. J. Gibian und R. C. Corley, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973). — ^{47b)} Ch. Rüchardt und M. Grundmeier, *Chem. Ber.* **108**, 2448 (1975).

Tab. 4. Zerfallskonstanten k_{IR} und Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls der 2,3-Diphenylcyclopropanperoxycarbonsäureester **1** in Äthylbenzol (IR-spektroskopisch verfolgt)

Perester	$10^4 \cdot k_{\text{IR}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$			ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger (130°C) (Clausius)
	110.0°C	120.0°C	130.0°C		
1cc	0.783	2.69	7.88	34.3	12
1ct	0.395	1.32	4.14	35.0	12
1tt	0.420	1.40	4.32	35.1	12

Im Prinzip ist es vorstellbar, daß synchron mit der homolytischen Fragmentierung der Perester **1** Ringöffnung unter Bildung der Allyl-Radikale **3** erfolgt. So kennt man beispielsweise Cyclopropylester, die bei der Solvolyse gleichzeitig mit der Abspaltung der Abgangsgruppe den Ring zum Allylkation öffnen, wobei die C2–C3-Bindung des Cyclopropanringes nach einer Art S_N2 -Mechanismus am C1-Atom angreift⁴⁵⁾. Aus der Position der Substituenten in 2,3-Stellung und der Ringöffnungsgeschwindigkeit konnte dabei auf die Stereochemie der electrocyclic Ringöffnung geschlossen werden. Ein derartiger Mechanismus würde sich nur dann in den kinetischen Daten der Peresterthermolysen widerspiegeln, wenn die C1–CO-Bindung im Übergangszustand bereits beträchtlich gedehnt ist. Ein Vergleich mit den bekannten Zerfallskonstanten des unsubstituierten⁴⁸⁾ ($k_{110^\circ\text{C}} = 0.420 \cdot 10^{-4}$) und der 1-Phenyl-⁴⁹⁾ bzw. 1-Methyl-⁵⁰⁾ substituierten Cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester ($k_{110^\circ\text{C}} = 0.708 \cdot 10^{-4}$, $\Delta H^\ddagger = 35.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 14$ Cl bzw. $k_{110^\circ\text{C}} = 0.780 \cdot 10^{-4}$, $\Delta H^\ddagger = 33.3$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 9$ Cl) zeigt aber, daß keine wesentlichen Unterschiede auftreten. Für diese Perester wurde wegen des geringen Einflusses der Substitution in 1-Stellung des Cyclopropanringes auf die Stabilität und wegen der relativ hohen Aktivierungsenergien ein zweistufiger Zerfall über primär gebildete Acyloxy-Radikale und deren Decarboxylierung angenommen^{50a)}. ¹⁸O-Markierungsversuche^{48, 50)} belegen dies. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Zerfalls ist somit nur die Spaltung der Peroxidbindung, weshalb die kinetischen Ergebnisse nichts über den Decarboxylierungsvorgang selbst aussagen können.

Aus den Zerfallskonstanten der isomeren 2,3-Diphenylcyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1** erkennt man, daß die *cis,cis*-substituierte Verbindung **1cc** um den Faktor 2 rascher zerfällt als die beiden anderen Isomeren **1ct** und **1tt**, was sich in einer Differenz der Aktivierungsenergien von ≈ 0.7 kcal/mol äußert. Dieser Faktor ist allerdings zu klein, um ein grundsätzlich anderes Verhalten dieses Peresters zu postulieren. Infolge der größeren Pitzer-Spannung in **1cc** erscheint ein rascherer Zerfall plausibel^{51–54)}.

Um eine unabhängige Aussage über das Ausmaß des Käfigeffektes bei der Thermolyse der stereoisomeren Perester **1** zu erhalten, bedienten wir uns kinetischer Radikalabfangversuche^{47 b)}.

Zur Zerfallslösung der Perester wurden 6 Mol-% Jod als Radikalabfänger gegeben, deren zeitliche Konzentrationsabnahme bei 490 nm spektralphotometrisch verfolgt wurde. Aus der Geschwindigkeit des Jodverbrauchs läßt sich die Geschwindigkeit der Bildung freier Radikale k_{Rad} bestimmen. Bei quantitativer Reaktion der freien Radikale mit dem Abfänger und reinem

⁴⁸⁾ P. Lorenz, Dissertation, Univ. Münster 1970.

⁴⁹⁾ J. Bonnekessel und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. **106**, 2890 (1973).

⁵⁰⁾ P. Lorenz, Ch. Rüdhardt und E. Schacht, Chem. Ber. **104**, 3429 (1971).

^{50a)} S. auch R. A. Wolf und W. Rozich, Tetrahedron Lett. **1975**, 1263.

⁵¹⁾ R. C. Neuman jr. und G. D. Holmes, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4242 (1971).

⁵²⁾ W. Duismann und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973); Tetrahedron Lett. **1974**, 4517.

⁵³⁾ R. C. Fort jr. und R. E. Franklin, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5267 (1968).

⁵⁴⁾ J. A. Ernst, C. Thankachan und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **39**, 3614 (1974).

Radikalzerfall von 1 sollte das Verhältnis der Radikalbildungsgeschwindigkeit k_{Rad} zu k_{IR} den über freie Radikale verlaufenden Anteil der Reaktion wiedergeben und $1 - k_{\text{Rad}}/k_{\text{IR}}$ den Anteil der Käfigreaktion^{47b)}. In Tab. 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{Rad} und k_{IR} sowie deren Verhältniswerte für die isomeren Perester 1ct, 1tt und 1cc zusammengestellt. Die Verhältniswerte zeigen mit Sicherheit einen zu hohen Rekombinationsanteil an, da sie nicht mit den Produktausbeuten in Tab. 2 und 3 vereinbar sind.

Tab. 5. Vergleich der IR-spektroskopisch (k_{IR}) und durch Radikalabfangversuche (k_{Rad}) in Äthylbenzol bei 110°C ermittelten Zerfallskonstanten von 1ct, 1tt und 1cc

Perester	$10^5 k_{\text{IR}}$ (s ⁻¹)	$10^5 k_{\text{Rad}}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{Rad}}/k_{\text{IR}}$
1ct	3.950	1.240	0.314
1tt	4.196	1.042	0.248
1cc	7.824	2.951	0.351

Es ist bekannt, daß Abfangversuche mit Jod bei der Peresterthermolyse in aromatischen Lösungsmitteln nicht quantitativ verlaufen⁵⁵⁾. Innerhalb der Reihe substituierter Phenylperessigsäure-*tert*-butylester blieb der durch Jod nicht erfaßbare Anteil aber konstant⁵⁵⁾. In gleicher Weise kann man erwarten, daß bei der Thermolyse der isomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester die relativen Beziehungen unbeeinflusst bleiben.

Vergleicht man die erhaltenen Verhältniswerte $k_{\text{Rad}}/k_{\text{IR}}$ in Tab. 5, so stellt man fest, daß der Anteil der Käfigrekombination beim Zerfall der isomeren 2,3-Diphenylcyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester in der Reihe 1cc < 1ct < 1tt ansteigt. Dies entspricht der Abstufung, die auch bei der gaschromatographischen Ausbeutebestimmung der *tert*-Butyl(2,3-diphenylcyclopropyl)äther 7 festgestellt worden war. Es wird somit der geringe Rekombinationsanteil bei der Zersetzung der *all-cis*-substituierten Verbindung 1cc bestätigt.

Bei der Thermolyse von 1ct und 1tt ergibt sich nach den kinetischen Messungen eine Differenz an Käfigreaktion von 6.6%. In Äthylbenzol wurde eine Differenz von 6.9% in den Ausbeuten an 7 ermittelt. Die Differenz an Käfigreaktion zwischen 1cc und 1tt beträgt nach kinetischen Daten 8.3%, nach der Ausbeutebestimmung der Cyclopropyläther 7 $\approx 8\%$. Diese gute Übereinstimmung kann nur bestehen, wenn weitere Käfigreaktionen in Äthylbenzol nicht in nennenswertem Ausmaß stattfinden.

D. Abhängigkeit der Käfigrekombination von der Viskosität des Lösungsmittels

Der Zerfall eines Initiators in flüssiger Phase führt zu Radikalpaaren im Lösungsmittelkäfig^{56,57)}. Diese können in sehr rascher Reaktion ($k_c = 10^{13} - 10^9 \text{ s}^{-1}$)^{47a)} rekombinieren oder nach Trennung durch Diffusion ($k_d = 10^{11} \text{ s}^{-1}$)⁵⁸⁾ Folgereaktionen der freien Radikale, wie z. B. Reaktion mit dem Lösungsmittel, eingehen. Untersuchungen, bei denen die Primärrekombination interessiert, werden unter Zusatz eines Radikalabfängers vorgenommen, um Sekundärrekombination der freien Radikale zu verhindern. Das qualitative Konzept der Käfigreaktion wird in der

⁵⁵⁾ P. D. Bartlett und Ch. Rüdhardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960).

⁵⁶⁾ J. Frank und E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. **30**, 120 (1934).

⁵⁷⁾ E. Rabinowitsch und W. Wood, Trans. Faraday Soc. **32**, 1381 (1936).

⁵⁸⁾ S. W. Benson, Foundation of Chemical Kinetics, McGraw Hill, New York, N. Y. 1960.

Literatur relativ einheitlich behandelt⁵⁹⁾. Da als wesentliche Konkurrenzreaktion die Diffusion auftritt, liegt es nahe, die Ausbeute an Käfigprodukten als Funktion der Fluidität bzw. Viskosität des Lösungsmittels zu betrachten. Lineare Beziehungen zwischen dem Anteil der Käfigreaktion und der reziproken Viskosität⁶⁰⁻⁶³⁾ bzw. deren Wurzel^{64, 65)} wurden bei höheren Viskositäten beobachtet. Es fehlte nicht an Versuchen, quantitative Modelle hierfür zu entwickeln⁶⁴⁻⁶⁷⁾. In dieser Arbeit werden die Ableitungen von König⁶⁴⁾ und Noyes⁶⁶⁾ zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen.

a) Das Modell von König⁶⁴⁾ berücksichtigt neben der Diffusion eine weitere mit der Rekombination im Solvenskäfig konkurrierende Reaktion. Der Anteil der Käfigrekombination $\left(\frac{1}{\Phi} - 1\right)$ wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{1}{\Phi} - 1 = \frac{k_2}{k_c} + \sqrt{\frac{D}{k_c(\rho - R_0)} \left[1 + \frac{k_2}{k_c}\right] [\beta(\rho - R_0)]}$$

Φ = Ausbeute an Rekombinationsprodukt

k_2 = Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion, die in Konkurrenz zur Rekombination steht

k_c = Rekombinationsgeschwindigkeit

D = Fluidität des Lösungsmittels = $1/\text{Viskosität}$

ρ = effektiver Stoßradius

R_0 = anfängliche Entfernung des Radikalpaares

β = komplizierte Funktion, die bei höheren Viskositäten vernachlässigt wird.

Die Funktion zeigt eine lineare Beziehung zwischen der Käfigrekombination $1/\Phi$ und der Quadratwurzel der Fluidität \sqrt{D} bzw. der reziproken Lösungsmittelviskosität $\sqrt{1/\eta}$ auf. Derartige Korrelationen wurden bei höheren Viskositäten gefunden. Bei niedrigen Viskositäten beobachtete man jedoch allgemein eine Aufwärtskrümmung der Kurven. Diese ist zum Teil auf die Vernachlässigung des Faktors β in obiger Gleichung zurückzuführen. Die Ableitung von König ist für die Fragestellung dieser Arbeit insofern interessant, als ein positiver Ordinatenabschnitt, bei einer Extrapolation auf unendlich hohe Viskosität, auf eine konkurrierende Reaktion hinweist, deren Geschwindigkeitskonstante k_2 in der Größenordnung der Rekombination liegt. Diese Interpretation eines positiven Ordinatenabschnittes als das Verhältnis zweier kinetischer Größen k_2/k_c wurde mehrfach gestützt. Insbesondere wurde jüngst das Verhältnis von Disproportionierung und Rekombination des Isopropyl-*tert*-Butoxy-Radikalpaares, das durch Bestimmung des *tert*-Butylisopropyläthers in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität gemessen wurde, in korrekter Weise wiedergegeben⁶⁸⁾. Vergleicht man die Käfigrekombination bei der Thermolyse zweier Perester mit unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit k_c , so sollte man bei Fehlen von Konkurrenzreaktionen k_2 Geraden mit unterschiedlicher Steigung erhalten, die durch den Koordinatenursprung verlaufen. Die Verhältnisse werden durch die allgemeine Beziehung⁶⁵⁾ zwischen

⁵⁹⁾ Übersichtsartikel: ^{59a)} T. König und H. Fischer in *Free Radicals*, Vol. 1, S. 157, Editor: J. K. Kochi, J. Wiley & Sons, New York 1973. — ^{59b)} E. M. Kosower, *Physical Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1968.

⁶⁰⁾ O. Döbis, J. M. Pearson und M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 278 (1968).

⁶¹⁾ F. E. Herkes, J. Friedmann und P. D. Bartlett, *Int. J. Chem. Kinet.* **1**, 193 (1969).

⁶²⁾ S. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 658, 824, 827 (1962).

⁶³⁾ H. Kiefer und T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6667 (1967).

⁶⁴⁾ T. König, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2558 (1969).

⁶⁵⁾ T. König und M. Deinzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7014 (1968).

⁶⁶⁾ R. M. Noyes, *Prog. React. Kinet.* **1**, 129 (1961).

⁶⁷⁾ A. P. Stefani, G. F. Thrower und C. F. Jordan, *J. Phys. Chem.* **73**, 1257 (1969).

⁶⁸⁾ T. König, J. G. Huntington und W. R. Mabey, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4417.

der Käfigrekombination und den Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion (k_d) und Kombination (k_c) verdeutlicht.

$$\frac{1}{\Phi} - 1 = k_d/k_c + k_2/k_c$$

da für $\eta \rightarrow \infty$ folgt, daß $k_d \rightarrow 0$.

b) Das am weitesten angewendete Modell wurde von Noyes⁶⁶⁾ entwickelt. Die Radikale werden hier als Kugeln mit dem Radius b beschrieben. Ihre Entfernung zum Zeitpunkt des Entstehens beträgt R_0 . Die Diffusion erfolgt statistisch in einem Lösungsmittelkontinuum der Viskosität η , wobei die Wahrscheinlichkeit der Kombination bei einer Kollision mit α bezeichnet wird. A_T und A_E bedeuten in folgender Formel die Translations- bzw. Dissoziationsenergie der Fragmente:

$$\frac{1}{\Phi} - 1 = \frac{R_0}{2b} - 1 + \frac{R_0}{2b} \left[\frac{A_T + \alpha A_E}{\alpha} \cdot \frac{1}{\eta} \right] + f(1/\eta^2)$$

Die Extrapolation dieser Funktion zu unendlicher Viskosität führt zu einem Ordinatenabschnitt $R_0/2b - 1$, dessen zahlenmäßige Größe nur von der anfänglichen Separation des Radikalpaares R_0 und den Diffusionsradien b der Teilchen abhängig ist. Bei der Zersetzung der *cis,trans*- und *trans,trans*-substituierten Verbindungen **1ct** und **1tt** ist der anfängliche Abstand R_0 des Radikalpaares durch das CO_2 -Fragment gegeben und somit gleich. Die effektiven Radien b der isomeren Cyclopropyl-Radikale sollten sich kaum unterscheiden, allenfalls sollte der Radius der *cis*-substituierten Verbindung infolge kompakterer Struktur etwas geringer sein. Unterscheiden sich die beiden Reaktionen nur in den α -Werten, die k_c im Modell von König entsprechen, so sollten die Funktionen $1/\Phi = f(1/\eta)$ bei gleichem Ordinatenabschnitt unterschiedliche Steigungen zeigen. Bei Vorliegen einer Konkurrenzreaktion k_2 muß für den Ordinatenabschnitt gelten:

$$\frac{1}{\Phi} - 1 = C + k_2/k_c \quad C = \frac{R_0}{2b} - 1$$

Eine Abschätzung von C für die untersuchten Verbindungen unter Verwendung von Standardbindungslängen führt zu einem Wert von ≈ 0.1 .

Tab. 6. Ausbeutebestimmung von *cis,trans*-(Φ_{ct}) und *trans,trans*-(Φ_{tt}) 1-*tert*-Butoxy-2,3-diphenylcyclopropan **7ct** und **7tt** bei der Thermolyse von **1ct** und **1tt** in *n*-Paraffinen bei 130°C

	$\eta^{69)}$ cP (130°C)	Φ_{tt} mol/mol 1tt $\times 100$	Φ_{ct} mol/mol 1ct $\times 100$	Φ_{tt}/Φ_{ct}
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	0.2899	10.57	6.07	1.74
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	0.3932	12.89	8.41	1.53
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	0.5150	16.15	10.31	1.57
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	0.6499	17.04	11.07	1.54
<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	0.9710	20.22	12.16	1.66
<i>n</i> -C ₂₈ H ₅₈	2.153 ^{b)}	23.46	15.23	1.54
<i>n</i> -C ₂₈ H ₅₈ ^{a)}	3.150 ^{b)}	—	15.45	—

a) 100°C.

b) Eigene Messungen.

⁶⁹⁾ F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun und G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

Um zu prüfen, ob eine lineare Beziehung zwischen den Ausbeuten an *cis,trans*- (Φ_{ct}) und *trans,trans-tert*-Butyl(2,3-diphenylcyclopropyl)äthern (Φ_{tt}) **7ct** bzw. **7tt** und der reziproken Viskosität bzw. deren Wurzel besteht, wurden 0.004–0.007 M Lösungen der Perester **1ct** und **1tt** in einer Reihe von n-Paraffinen bei 130 °C thermolysiert. Den Thermolyseproben wurden äquimolare Mengen 2,6-Di-*tert*-butylphenol beigemischt, um sicherzustellen, daß es sich bei den gefundenen Äthern um Käfigrekombinationsprodukte handelt und um induzierten Zerfall auszuschließen^{47b}). In Tab. 6 finden sich die Ausbeuten der Äther **7** in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität. Bei der Thermolyse des Peresters **1tt** wurden in allen Fällen höhere Ausbeuten als bei der Thermolyse von **1ct** beobachtet. Das Verhältnis ist über den gesamten untersuchten Viskositätsbereich relativ konstant und beträgt im Mittel: $\Phi_{tt}/\Phi_{ct} = 1.6$ (Tab. 6).

Aus Abb. 1 wird deutlich, daß der Ätheranteil sowohl als Funktion von $1/\eta$ als auch von $1/\sqrt{\eta}$ zu linearen Korrelationen führt. Die Abweichungen bei niedrigen Viskositäten wurden bereits als allgemein bekanntes Phänomen erwähnt. Da in beiden Fällen lineare Beziehungen festgestellt werden, soll keines der vorangehend diskutierten Modelle bevorzugt werden; sie seien gleichberechtigt nebeneinander gestellt.

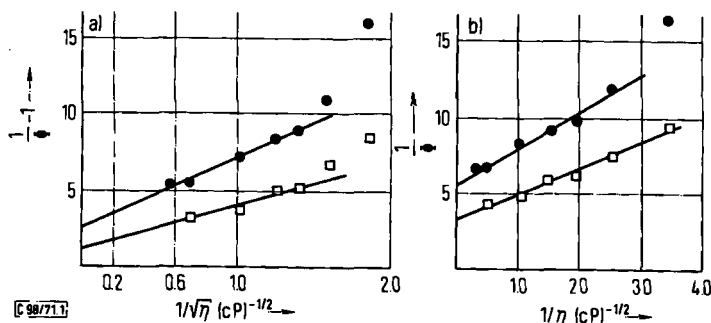


Abb. 1. Abhängigkeit der Bildung der *tert*-Butyl(2,3-diphenylcyclopropyl)äther **7ct** (●) und **7tt** (□) von der Viskosität des Lösungsmittels:

$$\text{a) } \frac{1}{\Phi} - 1 = f(1/\sqrt{\eta}) \quad \text{b) } \frac{1}{\Phi} = f(1/\eta)$$

Nach König ergibt die Auftragung der Ätheranteile $(1/\Phi_{ct} - 1)$ bzw. $(1/\Phi_{tt} - 1)$ als Funktion der reziproken Quadratwurzel der Viskosität in Abb. 1a) zwei Geraden mit unterschiedlichem Ordinatenabschnitt. Die Interpretation nach der Königischen Ableitung^{64, 65} führt zur Aufstellung der folgenden Beziehungen

$$\frac{k_{2(tt)}}{k_{c(tt)}} = 1.2 \quad \text{und} \quad \frac{k_{2(ct)}}{k_{c(ct)}} = 2.6$$

Die Verknüpfung der beiden Gleichungen führt zu:

$$\frac{k_{2(ct)}}{k_{2(tt)}} \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{c(ct)}} = 2.2$$

Daraus ergeben sich folgende Grenzfälle:

a) Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 sind für die beiden stereoisomeren Cyclopropylradikale **2ct** und **2tt** gleich, dann folgt

$$k_{c(tt)} = 2.2 k_{c(ct)}$$

b) Die Geschwindigkeitskonstanten der Kombination k_c sind für **2ct** und **2tt** gleich, dann ergibt sich

$$k_{2(ct)} = 2.2 k_{2(tt)}$$

Allgemein formuliert gilt

$$k_{c(tt)} = y k_{c(ct)}$$

wobei Grenzwerte für y angegeben werden können. Da $\Phi_{tt}/\Phi_{ct} = 1.6$ experimentell ermittelt wurde, kann y maximal diesen Wert annehmen. Da y auf jeden Fall ≥ 1 sein sollte, ergibt sich für $1.6 \geq y \geq 1$:

$$1.4 \leq \frac{k_{2(ct)}}{k_{2(tt)}} \leq 2.2$$

Auch bei Auftragung nach Noyes⁶⁶⁾ in Abb. 1b) ergeben sich für die Viskositätsabhängigkeit der Ätherbildung bei der Zersetzung der isomeren Perester **1ct** und **1tt** zwei Geraden mit unterschiedlichen Achsenabschnitten 5.6 und 3.2. Man erhält hieraus folgende Zusammenhänge

$$C + \frac{k_{2(ct)}}{k_{c(ct)}} = 4.6 \quad \text{und} \quad C + \frac{k_{2(tt)}}{k_{c(tt)}} = 2.2$$

Die Verknüpfung der beiden Gleichungen führt zu:

$$\frac{k_{c(tt)}}{k_{2(tt)}} \cdot \frac{k_{2(ct)}}{k_{c(ct)}} = 1.1 C \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{2(tt)}} + 2.1$$

Die Vernachlässigung des Produktes, in dem C auftritt, führt wiederum zu der Aussage, daß das Verhältnis der Konkurrenzkonstanten $k_{2(ct)}/k_{2(tt)}$ zwischen 1.4 und 2 liegt, je nachdem, ob die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination $k_{c(ct)}$ und $k_{c(tt)}$ als gleich oder unterschiedlich angenommen werden. Die Vernachlässigung dieses Produktes ist sicher gerechtfertigt, da einerseits $k_c/k_2 \leq 1$ und andererseits $C \approx 0.1$ ist (s. o.).

Die Analyse der Viskositätseinflüsse sowohl nach Noyes als auch nach König führt daher zu der Aussage, daß eine sehr rasche mit der Rekombination konkurrierende Reaktion abläuft. Andernfalls sollten nach der Königschen Auftragung die Geraden durch den Ordinatenursprung führen bzw. die Funktionen $f(1/\eta)$ von Noyes den gleichen Achsenabschnitt für die isomeren Verbindungen zeigen. Die Zahlenwerte für die Zusammenhänge zwischen der Konkurrenzreaktion (k_2) und der Rekombinationsgeschwindigkeit im Solvenskäfig sind die gleichen, wie sie aus dem in Abschnitt B geschilderten Konkurrenzsystem durch vollständige Produktanalyse erhalten wurden. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Ringöffnungsgeschwindigkeit k_0 mit k_2 gleichzusetzen ist. Diese Konkurrenz wird auch durch das konstante Verhältnis der Ätherausbeuten nahegelegt.

Als weitere rasche Reaktionen kämen Disproportionierungsreaktionen in Frage. In vorliegendem Fall könnte sich nur das unter den Reaktionsbedingungen vermutlich instabile 1,3-Diphenylcyclopropen bilden. Eine solche Disproportionierung sollte allerdings für das *cis*-substituierte Cyclopropyl-Radikal **2tt** günstiger als für das *trans*-substituierte **2ct** sein, da die Wechselwirkung der beiden *cis*-ständigen Phenylgruppen⁷⁰⁾ aufgehoben wird und beide Wasserstoffatome des

⁷⁰⁾ ^{70a)} M. P. Kozina, M. Yu. Lukina, N. D. Zubareva, I. L. Safona, S. M. Skuratov und B. A. Kazanskii, Dokl. Akad. Nauk SSR **138**, 843 (1961), Engl. Ed. 537 [C. A. **55**, 20596 (1961)]. – ^{70b)} R. T. La Londé, P. B. Ferrara und A. D. Debboli jr., J. Org. Chem. **37**, 1094 (1972).

Cyclopropanringes in **2tt** im primär entstehenden Radikalpaar für die Disproportionierung stereochemisch günstig orientiert sind. Da die Thermolyse der Cyclopropanperoxy-carbonsäure-*tert*-butylester zweistufig über Acyloxy-Radikale erfolgt (s. Kap. C), könnten evtl. auch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Decarboxylierung⁷¹⁾ der Acyloxy-Radikale die Ätherausbeuten teilweise bestimmen. Wie bei den Vinylperestern ist jedoch anzunehmen, daß ein zur Acyloxygruppe *cis*-ständiger Substituent beschleunigend auf den Decarboxylierungsvorgang wirkt⁵¹⁾. Eine relativ geringere Lebensdauer des *cis,trans*-substituierten Cyclopropylcarboxy-Radikals gegenüber dem *trans,trans*-substituierten würde jedoch bedeuten, daß der Rekombinationsanteil der *cis,trans*-Verbindung größer als der der *trans,trans*-Verbindung sein sollte, da bei größerer Lebensdauer eines Acyloxy-Radikals die Diffusion mit der Rekombination erfolgreicher konkurrieren müßte.

E. Diskussion der relativen Geschwindigkeiten der Ringöffnung und der Rekombination

Aus der Produktanalyse und der Abhängigkeit der Ausbeuten an Rekombinationsprodukt von der Solvensviskosität ließen sich zahlenmäßige Zusammenhänge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung und der Rekombination erhalten. Unter Hinzunahme der *all-cis*-substituierten Verbindung **1cc** (Tab. 3) erhält man die folgenden Beziehungen:

$$\frac{k_{0(ct)}}{k_{0(tt)}} \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{c(ct)}} = 2.2 \quad (1)$$

$$\frac{k_{0(ct)}}{k_{0(cc)}} \cdot \frac{k_{c(cc)}}{k_{c(ct)}} = 0.7 \quad (2)$$

$$\frac{k_{0(cc)}}{k_{0(tt)}} \cdot \frac{k_{c(tt)}}{k_{c(cc)}} = 3.5 \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung gleicher Rekombinationsgeschwindigkeiten k_c führt Gleichung (1) zu:

$$k_{0(ct)} = 2.2 k_{0(tt)}$$

Die Ringöffnung des aus dem Perester **1ct** gebildeten *trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikals **2ct** erfolgt hiernach um den Faktor 2 rascher als die des aus **1tt** erzeugten Cyclopropyl-Radikals **2tt**. Ist ein Faktor dieser Größenordnung zu erwarten? In Schema 1 ist die kon- und die disrotatorische Öffnung für die isomeren Cyclopropyl-Radikale gezeigt. Die Aktivierungsenergie der Ringöffnung zu dem *cis,cis*-substituierten Allyl-Radikal **3cc** ist mit Sicherheit wesentlich höher als die der Bildung der *cis,trans*- (**3ct**) bzw. *trans,trans*- (**3tt**) substituierten Allyl-Radikale, so daß man diesen Weg, wie es bei den entsprechenden Ringöffnungsreaktionen von Aziridin¹⁷⁾ und Cyclopropyl-Kationen^{15, 72, 73)} gefunden wurde, ausschließen kann. Damit ergeben sich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung k_0 und deren Aktivierungsenergie folgende Zusammenhänge:

⁷¹⁾ W. Braun, L. Rajbenbach und F. R. Eirich, J. Phys. Chem. **66**, 1591 (1962); K. U. Ingold in J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. I, S. 102, J. Wiley, New York 1973.

⁷²⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968).

⁷³⁾ C. H. DePuy, Accounts Chem. Res. **1**, 33 (1968).

$$\text{Disrotation:} \quad \ln \frac{k_{0(ct)}}{k_{0(tt)}} = \ln 2 - \frac{E_{A(2ct \rightarrow 3ct)} - E_{A(2tt \rightarrow 3tt)}}{RT}$$

$$\text{Konrotation:} \quad \ln \frac{k_{0(ct)}}{k_{0(tt)}} = \ln 0.5 - \frac{E_{A(2ct \rightarrow 3ct)} - E_{A(2tt \rightarrow 3ct)}}{RT}$$

Für gleiche oder sehr ähnliche Aktivierungsenergien der Ringöffnung sollte bei einer Disrotation das Verhältnis von $k_{0(ct)}/k_{0(tt)} = 2$, bei einer Konrotation = 0.5 sein. Umgekehrt können aus einem experimentell bestimmten Wert für $k_{0(ct)}/k_{0(tt)}$, die für eine dis- oder konrotatorische Ringöffnung geforderten Energieunterschiede der Cyclopropyl-Allyl-Radikalumlagerung abgeschätzt werden.

Das experimentelle Ergebnis von 2 spricht somit unter der Annahme gleicher Rekombinationsgeschwindigkeiten der isomeren Cyclopropyl-Radikale für die Disrotation. Mit einer Konrotation wäre das experimentelle Ergebnis nur vereinbar, wenn die Differenz der Aktivierungsenergie der Ringöffnung der beiden Radikale **2ct** und **2tt** 1.1 kcal/mol betragen würde. Dies erscheint in Anbetracht der insgesamt niedrigen Aktivierungsenergie der Ringöffnung – sie konkurriert mit der Rekombination – unwahrscheinlich.

Setzt man gleiche Rekombinationsgeschwindigkeiten voraus, so muß man aufgrund der Beziehungen (2) und (3) schließen, daß ausgehend vom *all-cis*-substituierten Perester **1cc** die Ringöffnung über **2cc** rascher erfolgt als die Ringöffnung des aus **1tt** erzeugten Cyclopropyl-Radikals **2tt**. Denkbar wäre dies aufgrund der hohen sterischen Beanspruchung der Verbindung **1cc**, die eine Aufweitung der 2,3-Bindung des Cyclopropanringes bereits während der Decarboxylierung beinhalten könnte (s. auch C.1). Die energetischen Verhältnisse, die sich aus dieser Betrachtung ergeben, sind schematisch in Abb. 2a) zusammengefaßt.

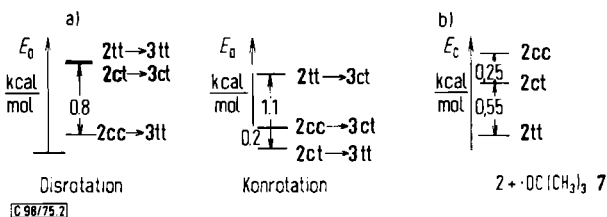


Abb. 2. a) Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien E_0 der Ringöffnung der Radikale **2ct**, **2tt** und **2cc** unter der Voraussetzung gleicher Rekombinationsgeschwindigkeiten k_c .
b) Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien E_c der Rekombination für **2ct**, **2tt** und **2cc** unter der Voraussetzung gleicher Ringöffnungsgeschwindigkeiten k_0

Führt man das unterschiedliche Verhalten der *cis-trans*-isomeren Perester **1tt**, **1ct** und **1cc** allein auf unterschiedliche Rekombinationsgeschwindigkeiten zurück, d. h. nimmt man gleiche Ringöffnungsgeschwindigkeiten k_0 an, so erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten k_c :

$$k_{c(cc)} < k_{c(ct)} < k_{c(tt)}$$

In der Abb. 2b) sind die Differenzen in den Aktivierungsenergien für die Isomere gezeigt. Der Unterschied in der Rekombinationsenergie (ΔE_c) der Cyclopropyl-Radikale **2cc** und **2tt** müßte 0.8 kcal/mol betragen, wenn die erhaltenen Konkurrenzkonstanten nur auf sterische Effekte bei der Rekombination zurückzuführen wären. Wenn sterische Effekte

dieser Größenordnung wirken, nähert sich das Verhältnis der Ringöffnungsgeschwindigkeiten $k_{0(cis)}/k_{0(trans)}$ dem Wert 1. Die Abnahme der Rekombinationsgeschwindigkeit in der oben angegebenen Reihe ist durch sterische Effekte qualitativ durchaus zu deuten, da die Zahl der zur Abgangsgruppe *cis*-ständigen Phenylreste in gleicher Richtung zunimmt. Die bekannt kleine Wirkung sterischer Effekte auf Radikalrekombinationen läßt allerdings Zweifel aufkommen, ob hierdurch auch eine quantitative Erklärung möglich ist⁴⁷⁾. Die Untersuchung der Thermolyse der isomeren 2,3-Dimethyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester, die ohne Ringöffnung erfolgt, ist zur Klärung dieser Frage in Bearbeitung.

F. Schlußfolgerungen

Als Konsequenz der Untersuchung ergibt sich:

1. Die Ringöffnung der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Radikale **2** muß sehr rasch erfolgen, damit sie mit der Rekombination konkurrieren kann ($k_0 \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie der Ringöffnung muß vergleichbar der der Rekombination sein.

2. Die Aktivierungsparameter des Zerfalls der *cis-trans*-isomeren 2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1** zeigen nur geringe Unterschiede und weisen auf einen zweistufigen Zerfall über Acyloxy-Radikale hin. Aus dem Vergleich mit kinetischen Daten für die Thermolyse anderer, ohne Ringöffnung reagierender Cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester folgt, daß die Ringöffnung nicht gleichzeitig im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Peresterzerfalls eintritt.

3. Falls eine der beiden Ringöffnungsarten bevorzugt ist, muß es die Disrotation sein, die als möglicher Reaktionsweg unabhängig nachgewiesen wurde¹¹⁾. Jedoch meinen wir, daß sterische Effekte in diesem System nicht völlig auszuschließen sind. In diesem Fall könnten Kon- und Disrotation energetisch etwa gleich günstig sein. Auch aufgrund der sehr niedrigen Aktivierungsenergie der Ringöffnung ist ein bedeutender Unterschied zwischen den beiden Ringöffnungsarten nicht zu erwarten. Wenn beide Ringöffnungsarten nebeneinander ablaufen, erhebt sich die Frage, inwieweit man die Beschreibung als konzertrierte Reaktion, die zur Trennung der Begriffe von Dis- und Konrotation führt, festhalten soll. Man sollte bedenken, daß die Ringöffnung des Cyclopropyl-Radikals generell symmetrieverboten ist. Die Ringöffnung als asynchrone Bewegung, wie sie zuletzt von Dewar vorgeschlagen wurde⁷⁴⁾, scheint eine plausible Alternative. Die Berechnung nach Mindo/3 (Tab. 1) führt für diese Betrachtungsweise zur Energiegleichheit von Kon- und Disrotation²⁵⁾. Weitere Versuche zur Klärung dieser Fragen sind in Bearbeitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. F. Salzer und den Chemischen Werken Hüls für die Ausführung von Analysen. Herrn Dr. R. Sustmann danken wir für anregende Diskussionen.

⁷⁴⁾ M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5244 (1974).

Experimenteller Teil

A. Synthetische Arbeiten

cis,cis-, *cis,trans-* und *trans,trans-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-tert-butylester* (1cc, 1ct und 1tt): *cis,trans-* und *trans,trans-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure* wurden nach Blatchford und Orchin⁷⁵⁾ gewonnen, Ausb. 76 bzw. 79% (Lit. 81 bzw. 76%), Schmp. 155 bis 157 und 152–154°C aus Äthanol/Wasser (Lit. 157–158 und 154.4–155, 152–154.5°C).

cis,cis-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure wurde durch Hydrierung der 2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonsäure⁷⁶⁾ erhalten. Mit Pd/CaCO₃ war die berechnete Menge H₂ im Gegensatz zur Lit. (18 h) nach 45 min aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung und Umlösen aus Methanol erhielt man 72.5% der Säure (Lit. 25%) mit Schmp. 173.5–174.5°C (Lit.⁷⁵⁾ 174.5 bis 175°C).

Zur Darstellung der *cis,trans-* und *trans,trans-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure* löste man die entsprechenden Säuren in einem 5–10fach molaren Überschuß an Thionylchlorid und versetzte mit einer katalytischen Menge Dimethylformamid. Nach 12–15stdg. Rühren bei Raumtemp. entfernte man das überschüss. Thionylchlorid i. Vak. und destillierte:

cis,trans-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure: Sdp. 132–133.4°C/0.005 Torr; Ausb. 96%. Beim Erkalten des Destillats erfolgte spontane Kristallisation: Schmp. 60.5–62.5°C.

Anilid: Farblose Nadeln, Schmp. 196–197°C.

C₂₂H₁₉NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47 Gef. C 84.54 H 6.16 N 4.26

Amid: Farblose Nadeln, Schmp. 127.5–128.0°C.

C₁₆H₁₅NO (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 81.08 H 6.53 N 5.87

trans,trans-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure: Sdp. 140°C/0.005 Torr (Kugelrohrdest.), Ausb. 89%.

Anilid: Schmp. 166.5–168.0°C.

C₂₂H₁₉NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47 Gef. C 84.62 H 6.32 N 4.29

Die Darstellung der Perester 1ct und 1tt erfolgte aus den Säurechloriden durch Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin^{49,52)}.

1ct: Ausb. 75%, Schmp. 69.0–71.5°C. – IR (KBr): νC=O 1770 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): ABC-System 1H q τ = 6.8 (J ≈ 7, J ≈ 5 Hz), 1H q 7.2 (J ≈ 10, J ≈ 7 Hz), 1H q 7.74 (J ≈ 10, J ≈ 5 Hz); C(CH₃)₃ s 8.91, C₆H₅ m 2.7–3.0.

C₂₀H₂₂O₃ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 O 15.46 Gef. C 77.15 H 7.13 O 15.38

1tt: Ausb. 69%, Schmp. 106–107°C. – IR (KBr): νC=O 1747 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃, TMS intern): 2H d τ = 6.87 (J = 5.3 Hz); 1H t 7.44 (J = 5.3 Hz); C(CH₃)₃ s 8.71; C₆H₅ m 2.67–3.12.

C₂₀H₂₂O₃ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 O 15.46 Gef. C 76.81 H 7.14 O 15.26

cis,cis-2,3-Diphenyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-tert-butylester (1cc) konnte nicht über das Säurechlorid erhalten werden. Man isolierte unter den Synthesebedingungen zu über 90% 1tt. 1cc ließ sich jedoch über das Carbonsäure-imidazolid⁷⁷⁾ mit 24% Ausb., Schmp. 91.5–94.0°C, gewinnen.

IR (KBr): νC=O 1762 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃, TMS intern): AB₂-System 2H 3 Signale τ = 6.9–7.1, 1H 4 Signale 7.42–8.56; C(CH₃)₃ s 8.87; C₆H₅ s 2.86.

C₂₀H₂₂O₃ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 O 15.46 Gef. C 76.97 H 7.10 O 15.76

⁷⁵⁾ J. K. Blatchford und M. Orchin, J. Org. Chem. **29**, 839 (1964).

⁷⁶⁾ R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, J. Org. Chem. **24**, 415 (1959).

⁷⁷⁾ R. Hecht und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. **96**, 1281 (1963).

B. Isolierung der Zerfallsprodukte

Zwischen 3 und 5 mmol des Peresters wurden in 30–50 ml Lösungsmittel 12–15 h auf 130°C erhitzt, wobei man einen schwachen Stickstoffstrom durch die Lösung leitete. Nach Entfernen des Lösungsmittels trennte man den Rückstand bei 0.1–0.005 Torr durch Kugelrohrdestillation in 3–4 Fraktionen. Die Reingewinnung der Zerfallsprodukte erfolgte meist durch präparative Dünnschichtchromatographie der einzelnen Destillationsfraktionen (Trägermaterial Silicagel HF₂₅₆ nach Stahl, Fa. Merck, Schichtdicke 1.7 mm, aufgetragene Substanzmenge/Platte (20 · 20 cm) 80 bis 100 mg, Entwicklung mit Petroläther bzw. Petroläther/Äther-Gemischen, 98 : 2–95 : 5). Für eine gute Auftrennung erwies sich eine Mehrfachentwicklung oft als unerlässlich. Nach Extraktion der isolierten Schicht (Sichtbarmachung im UV-Licht) mit Äther oder Methylenchlorid destillierte man den Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur. Folgeprodukte der Perester, die unabhängig vom Lösungsmittel entstanden, wurden jeweils einmal rein isoliert und dienten im weiteren als Vergleichsmaterial zum GC-Nachweis auf mehreren Kolonnen.

tert-Butyl(cis,trans-2,3-diphenylcyclopropyl)äther (7ct) gewann man durch Thermolyse von 868.8 mg 1 ct in 50 ml Decalin. Das Destillat vom Sdp. 100–138°C/0.005 Torr wurde dünn-schichtchromatographisch aufgearbeitet. Man entwickelte 4 mal in Petroläther und erhielt 80 mg (≈ 10%) leicht gelbliches Öl. Nach erneuter Destillation lag der Äther in analysenreiner Form vor. – NMR (CCl₄, TMS intern), Spektrum höherer Ordnung: 10 arom. H m τ = 2.8–3.3; 1H m 6.3–6.5; 2H m 7.6–7.9; 9H s 8.95.

C₁₉H₂₂O (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33

Gef. C 85.72 H 8.49 Mol.-Masse 266 (MS)

tert-Butyl(trans,trans-2,3-diphenylcyclopropyl)äther (7tt) wurde durch Thermolyse von 1 tt in Decalin erhalten. Nach Destillation (Fraktion 100–140°C/0.005 Torr), DC und erneuter Destillation erhielt man den Äther als farbloses Öl. – NMR (CCl₄, TMS intern): 10 arom. H m τ = 2.6–3.3; 1H t 6.23 (J = 4 Hz); 2H d 7.46 (J = 4 Hz); 9H s 8.76.

C₁₉H₂₂O (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33

Gef. C 85.58 H 8.47 Mol.-Masse 266 (MS)

tert-Butyl(cis,cis-2,3-diphenylcyclopropyl)äther (7cc) konnte nicht isoliert werden. Die in Tab. 3 genannte Ausb. (≈ 1.5%) bezieht sich auf einen im GC des Rohproduktes eines Thermolyseansatzes von 1 cc neu auftretenden Peak mit einer Retentionszeit, die ähnlich der der isomeren Verbindungen war. Da die Ausbeute dieser Verbindung, wie sich aus Messungen der Radikalabfängkinetik ergab, < 2.6% sein muß, erschien eine nähere Charakterisierung nicht notwendig.

1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexadien (4tt): Das Thermolyseprodukt von 1 ct oder 1 tt in Äthylbenzol ergab bei der Kugelrohrdestillation neben niedriger siedenden Fraktionen, die getrennt aufgearbeitet wurden, ein hochsiedendes Produkt, das bei einer Ofentemperatur von 185°C/0.005 Torr übergang. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie isolierte man nach 5 maligem Entwickeln in Petroläther ein hochviskoses Öl, das beim Anreiben mit Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 116–138°C erbrachte. – NMR (CDCl₃, TMS intern): 20 arom. H m τ = 2.5–3.1; 2H 3.55 (verbreitertes s); 2H 3.77 (verbreitertes s); 2H 6.15 (breites Signal, Halbwertsbreite ca. 8 Hz). – Mol.-Masse 386 (MS). Basispeak des Massenspektrums: m/e = 193 (1,3-Diphenylallyl-Kation).

Fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther ergab zwei Diastereomere als farblose Nadeln vom Schmp. 140.5–141.5°C einerseits und als farblose Quader, Schmp. 138–142°C, andererseits.

Nadelförmige Kristalle: NMR (CDCl₃, TMS intern): 20 arom. H m τ = 2.5–3.1; 4H 3.77 (verbreitertes s); 2H 6.15 (Halbwertsbreite ca. 8 Hz). – IR (KBr): 1488 (m), 1453 (m); 950.3 (s); 756 (m); 739 (s); 696, 689 (s, Doppelbande); 3078, 3036 (w, Doppelbande), 3028 (m) cm⁻¹.

C₃₀H₂₆ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.02 H 6.78

Quaderförmige Kristalle: NMR (CDCl₃, TMS intern); 20 arom. H m τ = 2.5–3.0; 4 H 3.54 (verbreitertes s); 2 H 6.15 (breites Signal). – IR (KBr): 1600 (m), 1493 (s), 1453 (s); 1068 (w), 1029 (w), 959.3 (s), 768 (m), 743 (s), 700, 693 (s, Doppelbande); 3085 (w), 3052 (m), 3020 (s) cm⁻¹.

C₃₀H₂₆ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.43 H 7.05

trans- und *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan (**6**): Authent. Material⁷⁸⁾ und die Reaktionslösungen aus der Zersetzung der Perester **1ct** und **1tt** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 130°C wurden auf einer SE 30/15% 2 m-Stahlsäule bei 155, 170 und 130°C sowie auf einer Apiezonharz L-Säule bei 210°C durch ihre Retentionszeiten verglichen. Ferner wurden Gemische der Reaktionslösungen mit den unabhängig synthetisierten 1,2-Diphenylcyclopropanen derart hergestellt, daß 50% der Signalintensität vom beigemengten Cyclopropan stammte. Es zeigte sich, daß bei einer Zersetzung von **1ct** nur *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan, bei einer Zersetzung von **1tt** nur *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan entsteht.

1,3,4-Triphenyl-1-penten (8) wurde durch Zersetzung von 8.0 mmol **1ct** in 150 ml Äthylbenzol erhalten. Aus dem Destillat, das zwischen 140 und 160°C/0.005 Torr übergang, isolierte man dünn-schichtchromatographisch durch fünfmaliges Entwickeln in Petroläther das Produkt mit 67% Ausbeute. Man redestillierte das farblose Öl bei 160°C/0.005 Torr. Die Verbindung besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und liegt als Diastereomerenpaar im Verhältnis 1:1 vor, wie aus dem NMR-Spektrum und dem Gaschromatogramm (zwei teilweise überlagernde Signale im Verhältnis 1:1, SE 30 15% 2 m-Stahlsäule, 200°C) folgt. – Basispeak im Massenspektrum: *m/e* = 193 (1,3-Diphenylallyl-Kation). – IR (Film): $\nu_{C=C}$ (*trans*) 962.7 cm⁻¹ (m). – NMR (CCl₄, TMS intern): 15 arom. H m τ = 2.5–3.0; 2 olef. H m τ 3,4–3.5, 3.68–3.77; 2 H m τ 6.27–7.10; CH₃ d 8.84 (*J* = 6.9 Hz), d 8.65 (*J* = 7.0 Hz) (Verhältnis 1:1).

C₂₃H₂₂ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43

Gef. C 92.22 H 7.58 Mol.-Masse 298 (MS)

4-(3,5-Dimethylphenyl)-1,3-diphenyl-1-buten (8) entstand als Kombinationsprodukt eines Mesityl- und eines 1,3-Diphenylallyl-Radikals. Das Thermolyseprodukt von 2.8 mmol **1ct** in 50 ml Mesitylen führte zu 420 mg (48%) Destillat, das bei 140–160°C Badtemp./0.005 Torr übergang. Eine weitere Reinigung erwies sich nicht als notwendig. – Basispeak im Massenspektrum: *m/e* = 193 (1,3-Diphenylallyl-Kation). – IR (Film): $\nu_{C=C}$ (*trans*) 963 (s) cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): 10 arom. H s τ = 2.69; 3 arom. H 3.17, 3.24; 2 olef. H m τ 3.5–3.6; 1 H m τ 6.1–6.5; 2 H d 6.99 (*J* = 7.5 Hz); 2 CH₃ s 7.78.

C₂₄H₂₄ (312.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.67 H 7.95 Mol.-Masse 312 (MS)

4-Methyl-1,3,4-triphenyl-1-penten (8): Aus der Zersetzung von 3.0 mmol **1ct** in 50 ml Cumol erhielt man durch Destillation 600 mg (64%) farbloses hochviskoses Öl (Ofentemp. 140–160°C/0.005 Torr). Das Produkt wurde redestilliert und lag in analysenreiner Form vor. – Basispeak im Massenspektrum: *m/e* = 193 (1,3-Diphenylallyl-Kation). – NMR (CCl₄, TMS intern): 15 arom. H m τ = 2.4–3.3; 2 olefinische H (mit fast gleicher chemischer Verschiebung, wobei eines eine Kopplung von 7 Hz zeigt) 3.35–3.6; 1 H C₆H₅CH 6.44 (*J* = 7, *J* = 1.8 Hz); 6 H CH₃ s 8.62. – IR (Film): $\nu_{C=C}$ (*trans*) 964.3 (m) cm⁻¹.

C₂₄H₂₄ (312.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.06 H 8.03 Mol.-Masse 312 (MS)

3-Decalanyl-1,3-diphenyl-1-propen (8): 2.86 mmol **1ct** lieferten nach der Zersetzung in 50 ml Decalin 444 mg Destillat vom Sdp. 140–180°C/0.005 Torr. Durch präp. DC, wobei 3 mal in Petroläther/Äther (98:2) entwickelt wurde, isolierte man 250 mg (26%) Öl, das bei 170°C/

⁷⁸⁾ S. G. Beech, J. H. Turnbull und W. Wilson, J. Chem. Soc. 1952, 4686.

0.005 Torr redestilliert wurde. Das Produkt war nicht einheitlich. Die Gaschromatographie (SE 30 1%, 1-m-Stahlsäule, 170°C) zeigte, daß drei Substanzen unterschiedlicher Menge vorlagen. Aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten muß es sich um 1:1-Produkte aus isomeren Decalyl-Radikalen und dem 1,3-Diphenylallyl-Radikal handeln.

$C_{25}H_{30}$ (330.5) Ber. C 90.85 H 9.15
Gef. C 91.05, 90.91 H 9.18, 9.13 Mol.-Masse 330 (MS)

NMR (CDCl₃, TMS intern): 10 arom. H m τ = 2.3–3.1; 2H m 3.15–4.0; 16–17H m 8.0–9.4 (nicht aufgelöstes breites Signal, Decalinyprotonen); 1–2H m 5.6–7.6. – IR (Film): $\nu_{C=C}$ (trans) 964.3 cm⁻¹.

Vom Solvens abgeleitete Dimere wurden durch Kristallisation aus den Destillaten (bis 120°C Badtemp./0.005 Torr) oder durch Dünnschichtchromatographie gewonnen. Ihre Identifizierung erfolgte durch IR-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit authent. Material.

C. Quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte

CO₂ wurde, wie früher beschrieben⁷⁹⁾, durch Adsorption an Natronasbest bestimmt.

Gaschromatographische Bestimmungen der weiteren Produkte wurden in einem Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 mit Flammenionisationsdetektor ausgeführt. Zur Auswertung der Peakflächen diente entweder ein Digital-Integrator (6300 Fa. VIDAR-autolab.) oder ein Planimeter der Fa. Haff, Nr. 317. Die Flächen wurden planimetriert, wenn es sich um Doppelsignale isomerer Verbindungen handelte, die durch den Integrator nicht quantitativ erfaßt wurden. Zur Berechnung der Ausbeute wurde jeweils der Mittelwert aus mindestens fünf Flächenbestimmungen verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit (N₂) betrug 27–28 ml/min. Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde durch Zuwaage einer Fremdschubstanz zur thermolysierten Probe ermöglicht. Die Thermolyse von 0.01–0.02 M Lösungen von 1ct, 1tt und 1cc wurde in zugeschmolzenen Ampullen über 10 Halbwertszeiten unter N₂ durchgeführt. Unmittelbar nach Zuwaage der Standardschubstanz zu den Thermolyseproben wurde die gaschromatographische Analyse vorgenommen. *tert*-Butyl(2,3-diphenylcyclopropyl)äther (7), 1,2-Diphenylcyclopropan (6) und Lösungsmitteldimere wurden auf einer SE 30 15% 2 m-Stahlsäule, Säulentemp. 165°C, Inj.-Temp. 180°C mit Bibenzyl als Standard bestimmt.

Zur quantitativen Analyse der Kreuzprodukte und Tetraphenylhexadiene verwendete man eine SE 30 1% 1 m-Stahlsäule bei der Säulentemp. von 155–200°C (Inj.-Temp. 180°C).

Zur Bestimmung der Äther 7 in *n*-Paraffinen wurden 0.04–0.07 M Lösungen von 1ct und 1tt hergestellt und mit einer äquimolaren Menge 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Radikalabfangsubstanz versetzt. Octacosan wurde als Festsubstanz zur abgewogenen Perestermenge gegeben. Die in Ampullen eingeschmolzenen Substanzgemische wurden mehr als 10 Halbwertszeiten auf 130°C erhitzt. Die gaschromatograph. Bestimmung erfolgte auf einer SE 30 15% 2 m-Stahlsäule, Säulentemp. 170–200°C (Inj.-Temp. 230–240°C). Als Standardschubstanz verwendete man Triphenyläthylen, außer in Eicosan, 2,3-Diphenylbutan und *trans*-Stilben. Um gleiche relative Verhältnisse zu gewährleisten, wurden die Faktoren von Diphenylbutan und *trans*-Stilben gegen Triphenyläthylen ermittelt. Sie betragen für ersteres 1.11, für letzteres 0.98. Sämtliche gaschromatographischen Bestimmungen wurden dupliziert. Die Viskosität von Octacosan bestimmte man mit einem Haake-Kugelfallviskosimeter (Präzisionsmodell) zu 2.153 cP (130°C), 3.150 cP (100°C).

⁷⁹⁾ Ch. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. 104, 577 (1971).

D. Kinetische Messungen

Die Messungen wurden, wie früher beschrieben^{79,80)}, durchgeführt. Für die Radikalabfangversuche⁸⁰⁾ diente doppelt sublimiertes Jod. Das Molverhältnis von Perester zu Jod betrug ≈ 15 . Die sorgfältig entgasten 0.02–0.03 M Perester-Lösungen wurden i. Vak. in Ampullen eingeschmolzen. Die Thermolyse erfolgte in einem Thermostaten ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Zu definierten Zeiten wurde die Reaktion durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff unterbrochen. Die Messung erfolgte bei 490 nm mit einem Einstrahl-Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss. Die Ergebnisse sind der Tab. 5 zu entnehmen.

⁸⁰⁾ Ch. Rüdhardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).