

Umlagerungen freier Radikale, II¹⁾Thermolyse von Perestern mit Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Gerüst

Reiner Sustmann* und Roland W. Gellert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 12. Mai 1975

Die bei der Thermolyse eines Gemisches von *exo/endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-percarbonsäure-*tert*-butylester (1a/1b) und von *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-percarbonsäure-*tert*-butylester (4) gebildeten tricyclischen Cyclopropyl-Radikale gehen teilweise Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.1]octan-System ein. Das Ausmaß der Ringöffnung ist größer bei dem aus 4 als bei den aus 1a/1b gebildeten Radikalen. Die im Vergleich zu 1a bevorzugte electrocyclische Reaktion bei dem aus dem *endo*-Perester 1b entstehenden Radikal wird mit einer hyperkonjugativen Stabilisierung des *exo*-Radikals 2a erklärt.

Rearrangements of Free Radicals, II¹⁾Thermolysis of Peresters with Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane Skeleton

Thermolysis of a mixture of *tert*-butyl *exo/endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene-3-*anti*-percarboxylate (1a/1b) and of *tert*-butyl *exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-3-*anti*-percarboxylate (4) leads partially to ring-opened products. Product analysis shows that the radicals formed from 4 and *endo*-1 (1b) undergo a ring-opening reaction more readily than that from precursor *exo*-1 (1a). This is explained in terms of hyperconjugation, stabilizing the *exo*-radical 2a.

Im Rahmen einer umfangreicheren ESR-spektroskopischen und auf Produktanalysen beruhenden Untersuchung der Umlagerung freier Radikale studierten wir das Verhalten der bei der Thermolyse aus *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-percarbonsäure-*tert*-butylester (1a und 1b) und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-percarbonsäure-*tert*-butylester (4) gebildeten Radikale 2a und 2b bzw. 5.

Umlagerungen freier Radikale sind im Unterschied zu Molekülen mit abgeschlossener Valenzschale, seien es Anionen, Kationen oder Neutralverbindungen, weniger untersucht^{2,3)}. Bislang konnten allgemein anwendbare Prinzipien wie die Woodward-Hoffmann-Regeln^{4,5)}, aus denen sich die Art und Stereochemie einer Umlagerung ableiten ließen, für freie Radikale nicht erarbeitet werden.

¹⁾ I. Mitteil.: R. Sustmann und F. Lübke, Tetrahedron Lett. 1974, 2831.

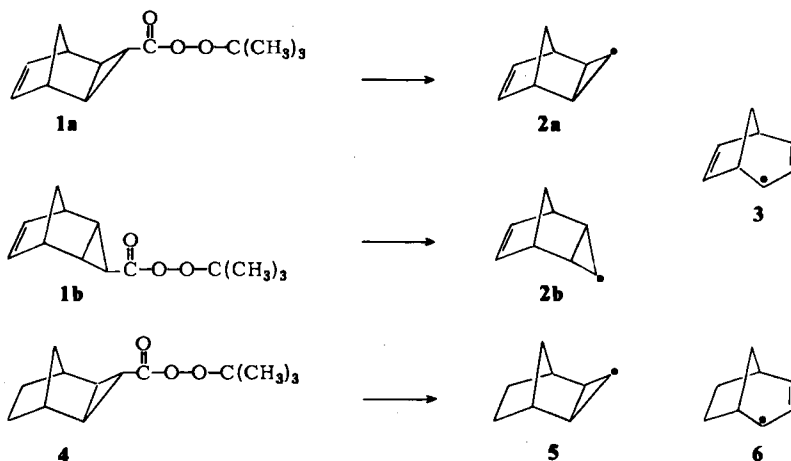
²⁾ J. W. Wilt in Free Radicals, Bd. 1, Hrsg. J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York 1973.

³⁾ A. L. J. Beckwith, MTP (Med. Tech. Publ. Co.) Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. One 10, 1 (1973).

⁴⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

⁵⁾ K. Fukui, Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971).

Es interessiert, ob die Radikale **2a**, **2b** und **5** eine electrocyclische Ringöffnung zu den bicyclischen Allylradikalen **3** und **6** eingehen können. Ringöffnungen von Cyclopropyl-Radikalen treten bei geeigneter Substitution des Dreiringes ein⁶⁾.



Aus dem Vergleich von **2a** und **2b** mit **5** sollte der Einfluß der Doppelbindung in **2a** und **2b** erkennbar werden. Das bei einer eventuellen Ringöffnung von **2a** und **2b** gebildete Radikal **3** läßt sich als Bishomocyclopentadienyl-Radikal auffassen. Der Vergleich mit dem entsprechenden Anion⁷⁾ und Kation⁸⁾ sollte Ähnlichkeiten und Unterschiede im Verhalten von Systemen mit geschlossener bzw. offener Valenzschale deutlich machen.

Die Synthese der Perester **1a** und **1b** als Gemisch im Verhältnis 2.5 : 1 erfolgte aus den bei der CuCN-katalysierten Addition von Diazoessigsäure-äthylester erhaltenen Äthylestern⁹⁾ nach Verseifung, Säurechlorid-Darstellung und Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid. Die Thermolyse bei 130°C in Äthylbenzol ergab eine Kohlendioxid-Ausbeute von 97%. Die Isolierung der Zerfallsprodukte erfolgte mit Hilfe präparativer Gaschromatographie. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen geschah durch NMR-, IR- und MS-Spektroskopie sowie Analysen und teilweise durch Vergleich mit authentischem Material. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Zerfallsprodukte wurde gaschromatographisch vorgenommen.

Hauptprodukt des Zerfalls (s. Schema 1) in Äthylbenzol (15 h bei 130°C) ist mit 69% ein *exo*- (**10a**) und *endo*-Gemisch (**10b**) von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en im Verhältnis 4.5 : 1. Das *exo/endo*-Verhältnis hat sich von 2.5 : 1 bei den Perestern **1a** und **1b** weiter zugunsten der *exo*-Verbindung verschoben. Als weitere Produkte konnte zu 7% ein Gemisch der 3-*tert*-Butoxy-*exo*- und -*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene **9a** und **9b** charakterisiert werden. Laut Gaschromatogramm und NMR-Spektren liegen drei nicht ringgeöffnete Äther im Gemisch vor. Der olefinische Bereich des NMR-Spektrums legt nahe, daß es sich bei **9a** um ein *syn/anti*-Gemisch und bei **9b** um die *anti*-Verbindung handelt. In 2% Ausbeute fällt außerdem ein Gemisch von Kreuzprodukten aus einem

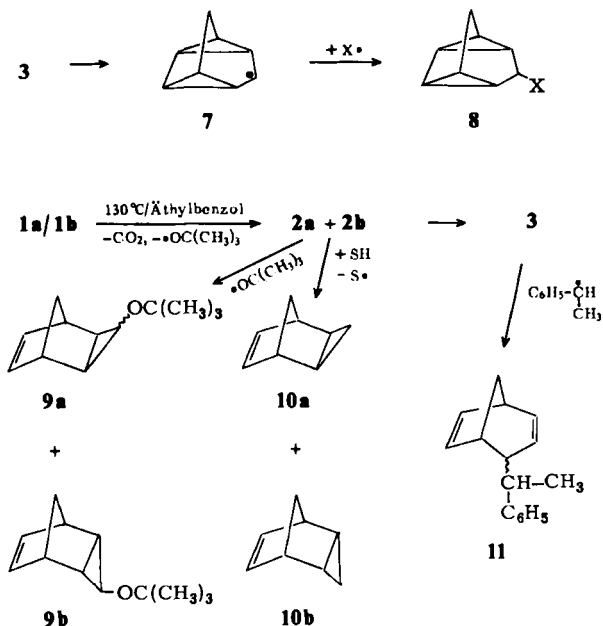
⁶⁾ S. Sustmann und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **108**, 3043 (1975), dort weitere Literatur.

⁷⁾ S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3656 (1967).

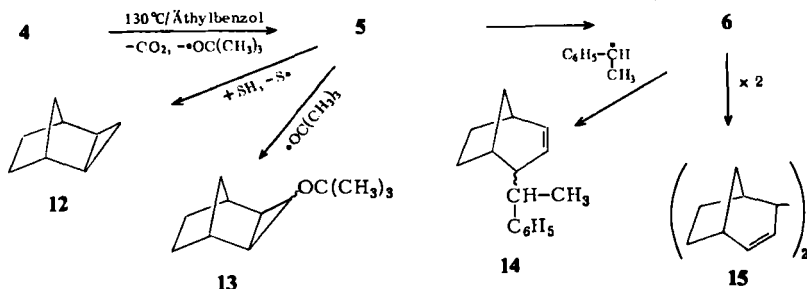
⁸⁾ A. F. Diaz, M. Sakai und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7477 (1970).

⁹⁾ R. R. Sauers und P. E. Sonnet, Tetrahedron **20**, 1029 (1964).

Radikal des Lösungsmittels und dem Radikal 3 an. Die ringgeöffnete Struktur folgt aus der Zahl der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum sowie aus dem Aufspaltungsmuster des olefinischen Bereichs, der dem des 11 zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien¹⁰⁾ sehr ähnlich ist. Andere flüchtige, von den Radikalen 2a und 2b abgeleitete Verbindungen konnten nicht gefunden werden. Um sicherzustellen, daß unter dem Lösungsmittelpeak im Gaschromatogramm keine weiteren Produkte verborgen waren, wurde eine Thermolyse in 1,4-Diisopropylbenzol durchgeführt. Insbesondere konnten Verbindungen des Typs 8, die sich aus einer Umlagerung von 3 in das Radikal 7 ableiten könnten, nicht gefunden werden. 7 wäre das Produkt einer doppelten Homoallyl-Cyclopropylcarbinyl-Radikal Umlagerung²⁾.



Schema 1. Thermischer Zerfall der Perester 1a/1b in Äthylbenzol bei 130°C



Schema 2. Zerfall des Peresters 4 in Äthylbenzol bei 130°C

¹⁰⁾ W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, J. Org. Chem. **28**, 2200 (1963).

Der Perester **4** wurde aus der *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-carbonsäure⁹⁾ erhalten. Die Isolierung und Identifizierung der Thermolyseprodukte (130°C, 15 h, 94% Kohlendioxid) geschah auf gleiche Weise wie bei den Perestern **1a** und **1b**. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung ergab 49% *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**12**), 36% eines Gemisches von Kreuzprodukten (**14**) aus Lösungsmittelradikal und dem Radikal **6**. Die ringgeöffnete Struktur von **14** und **15** folgt aus dem Vergleich der NMR-Spektren mit dem von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en¹⁰⁾. Letzteres zeigt olefinische Protonen bei $\tau = 4.2$ (mc) und 4.7 (mc), während diese Signale für **14** bei $\tau = 4.3$ (mc) und 5.1 (mc) auftreten. In **15** erscheinen die olefinischen Protonen bei $\tau = 4.1$ (mc) und 4.5 (mc). Der Zerfall von **4**, wie er aus der Produktanalyse folgt, ist in Schema 2 zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Die bei der Thermolyse der Perester **1a**, **1b** und **4** auftretenden tricyclischen Cyclopropyl-Radikale **2a**, **2b** und **5** unterliegen der Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.1]octan-System. Dies ist erstaunlich, da alkylsubstituierte Cyclopropyl-Radikale normalerweise keine electrocyclische Reaktion eingehen⁶⁾. Erst Phenylgruppen in 2,3-Stellung des Cyclopropan-Gerüsts erniedrigen die Aktivierungsenergie soweit, daß Ringöffnung und Wasserstoffabstraktion miteinander konkurrieren können. Die Ursache für die erfolgende Ringöffnung könnte in der Ringspannung der tricyclischen Radikale liegen. Daß erhöhte Ringspannung die Ursache der Ringöffnung sein kann, zeigt das Verhalten des Bicyclo[1.1.0]butyl-Radikals¹¹⁾.

Beim Radikal **5** ist der Anteil der Ringöffnung vergleichbar der Ausbeute an H-Abstraktionsprodukt. Hieraus folgt, daß beide Reaktionen ähnliche Aktivierungsenergie haben und außerdem muß, da die H-Abstraktion nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie benötigt, dies auch für die Ringöffnungsreaktion zutreffen. Umgekehrt beobachtet man bei **2a** und **2b** die Ringöffnung nur in sehr untergeordnetem Maß, mit 2% ist sie gerade noch nachweisbar. Die Aktivierungsenergie der Ringöffnung muß um etwa 2 kcal/mol höher als die H-Abstraktion sein. Da die Aktivierungsenergie der H-Abstraktion für die Radikale **2a**, **2b** und **5** als gleich anzunehmen ist, geht die erschwerte Ringöffnung von **2a** und **2b** zu Lasten des Einflusses der Doppelbindung. Die Ursache könnte eine Stabilisierung des Grundzustandes des tricyclischen ungesättigten Radikals **2**, verglichen mit dem von **5** sein. Die Photoelektronenspektren von **10a** und **b**¹²⁾ zeigen, daß für **10a** eine deutliche hyperkonjugative Wechselwirkung der Doppelbindung mit dem symmetrischen e_s-Walsh-Orbital des Cyclopropan, das an der bei der Reaktion gespaltenen Bindung einen starken bindenden Anteil hat, besteht. Diese das Cyclopropan stabilisierende Wechselwirkung existiert nicht für **10b**. Diese Befunde sollten auch für die Radikale **2a** und **2b** gültig sein, da das tricyclische Kohlenstoffgerüst von **1** und **2** identisch ist. Die Tatsache, daß das bei der Thermolyse gebildete Gemisch von **10a** und **10b** gegenüber den Ausgangsperestern **1a** und **1b** ein zugunsten der *exo*-Verbindung verschobenes Verhältnis aufweist, zeigt, daß die Ringöffnung bevorzugt beim Radikal **2b** auftritt. Dies würde sich in die Vorstellung fügen, daß das *endo*-Radikal keine hyperkonjugative Stabilisierung erfährt und sich somit wie das Radikal **5** verhalten sollte. Demnach wäre das

¹¹⁾ P. J. Krusic, J. P. Jesson und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4566 (1969).

¹²⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **54**, 1072 (1971).

geringere Ausmaß der Ringöffnung bei 2 auf eine Stabilisierung des Grundzustandes von 2a zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit; Herrn Dr. F. Salzer, Chemische Werke Hüls, für die Ausführung von Analysen.

Experimenteller Teil

1. Synthesen der Perester 1 und 4

Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäure wurde als *exo-endo*-Gemisch im Verhältnis 2.5:1 durch CuCN-katalysierte Addition von Diazoessigsäure-äthylester an Norbornadien nach anschließender Verseifung in 19% Ausb. (Lit.⁹⁾ 30%) erhalten. Schmp. 84.5–86°C (Äthanol/Wasser) (Lit. 85–85.5°C).

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-carbonsäure wurde analog in 23% Ausb. (Lit.⁹⁾ 47%), ausgehend von Norbornen synthetisiert. Schmp. 115–116°C (Äthanol/Wasser) (Lit. 115–116°C).

Die Säurechloride wurden durch 15stdg. Rühren der Carbonsäuren bei Raumtemp. in einem 1.5 M Überschuß von Thionylchlorid, anschließendes Entfernen des überschüssigen Reagenzes unter vermindertem Druck und Destillation des Rohproduktes gewonnen.

exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäure-chlorid: Sdp. 48–50°C/1 Torr, Ausb. 86%.

Anilid: Farblose Nadeln, Schmp. 199–199.5°C.

C₁₅H₁₃NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.01 H 6.77 N 6.28

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-carbonsäure-chlorid: Sdp. 123–124°C/15 Torr, Ausb. 95%.

Anilid: Farblose Nadeln, Schmp. 217–217.5°C.

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.32 H 7.56 N 5.98

exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (1a und 1b): Die Darstellung erfolgte aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin^{13,14)}. Farbloses Pulver vom Schmp. 58–59°C, Ausb. 77%.

IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.93 (m, 2H, 2-H, 4-H), 8.69 (s + s, 9H, *tert*-Butyl), 8.29 (m, 2H, 8-H, 8-H'), 7.5 (m, 1H, 3-H), 7.06 (s, 2H, 1-H, 5-H), 4.16 (t, *endo*, 6-H, 7-H) und 3.59 (t, *exo*, 6-H, 7-H) (2H).

C₁₃H₁₈O₃ (222.3) Ber. C 70.25 H 8.16 O 21.59 Gef. C 69.67 H 8.25 O 21.63

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (4): Analogvorschrift^{13,14)}. Farbloses Pulver, Schmp. 81–81.5°C, Ausb. 78%.

IR (KBr): 1752 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.19 (m, 2H, 2-H, 4-H), 8.70 (s, 9H, *tert*-Butyl), 8.60 (mc, 7H, 3-H, 6-H, 6-H', 7-H, 7-H', 8-H, 8-H'), 7.62 (s, 2H, 1-H, 5-H).

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.62 H 8.99 O 21.39 Gef. C 69.21 H 9.18 O 21.37

2. Isolierung und Identifizierung der Zerfallsprodukte

0.5–0.6 g (2–3 mmol) eines Peresters wurden in 20–50 ml gereinigtem Äthylbenzol 15 h bei 130°C erhitzt, wobei ein schwacher N₂-Strom durch die Lösung geleitet wurde. Nach schonendem Abdestillieren des Lösungsmittels an einer Drehbandkolonne (1 m, 136°C) wurden die entstandenen Thermolyseprodukte durch PGC am Autoprep der Fa. Aerograph isoliert. Zur Ver-

¹³⁾ J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 2890 (1973).

¹⁴⁾ W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

wendung kam eine 4-m-Aluminiumsäule. Das Trägermaterial Chromosorb G 60/80 mesh war mit 15% Silicongummi SE 30 belegt. Die Trennbedingungen waren: Säule 210°C, Injektor 235°C, Detektor 285°C, Collector 250°C. Zur Bestimmung der niedermolekularen Zerfallsprodukte (Mol.-Masse 108 und 106) war es nötig, 1–1.5 mmol eines Peresters in 2 ml 1,4-Diisopropylbenzol in Ampullen bei 130°C 15 h zu thermolysieren. Die unbekannt Substanzen wurden durch Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) und NMR-Daten charakterisiert. Auf Grund der in einigen Fällen geringen Mengen isolierter Produkte konnten neben den Massenspektren nur NMR-Spektren an einem Bruker WH 90-Gerät mit (PFT) Fourier-Transform erhalten werden. Elementaranalysen waren dann wegen Substanzmangel nicht erhältlich.

a) *Thermolyse von exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (1a und 1b)*

exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (10a und 10b): Die Identifizierung erfolgte durch GC-Vergleich mit authent. Material¹⁵⁾ auf einer Trikresylphosphat(TKP)-Säule, die Produkt und Lösungsmittel Äthylbenzol trennte. In 1,4-Diisopropylbenzol als Lösungsmittel konnte der Kohlenwasserstoff auch auf einer SE 30-Säule identifiziert werden. Durch GC-MS-Kopplung wurde ein dem Vergleichsmaterial identisches Massenspektrum erhalten. Das NMR-Spektrum einer GC-isolierten Probe war ebenfalls mit dem des Vergleichsmaterials identisch.

3-syn-anti-tert-Butoxy-exo- und -endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (9a und 9b) wurde in geringer Menge durch Thermolyse von 0.6 g des Gemisches von 1a und 1b in 50 ml Äthylbenzol und anschließende Aufarbeitung durch PGC isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 9.48 - 7.44$ (m, 13H, 2-H, 4-H, 8-H, 8-H', tert-Butyl), 7.02 u. 7.12 (2s, 2H, 1-H, 5-H), 6.00 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, 3-H), 4.29 (t, *endo*, 2H, 6-H, 7-H), 3.56 und 3.69 (t, *exo, syn/anti*, 2H, 6-H, 7-H). – MS (70 eV): $m/e = 178$ (1%, M⁺), 123 (6), 122 (57), 121 (12), 107 (41), 105 (13), 104 (21), 93 (57), 91 (36), 79 (50), 78 (45), 77 (30), 66 (52), 57 (100), 41 (97), 29 (61).

4-(1-Phenyläthyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (11) wurde nach Thermolyse von 0.6 g Perester 1a und 1b in 50 ml Äthylbenzol, destillativer Abtrennung des Lösungsmittels und anschließender Aufarbeitung durch PGC in sehr geringer Menge erhalten. Auf Grund der identischen Mol.-Masse mit dem Dimeren des Lösungsmittelradikals konnte die Verbindung nicht ganz rein erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.8 - 7.4$ (m, 9H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 8-H'; CH, CH₃), 4.4–3.6 (d von m, 4H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 2.8 (m, 5H, arom.), Diphenylbutanverunreinigung bei 7.2 (m).

Da das Aufspaltungsmuster der olefinischen Protonen zwischen $\tau = 3.6 - 4.4$ vergleichbar war mit dem der entsprechenden Protonen im Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien¹⁰⁾ und keine Absorption bei hohem Feld ($\tau \approx 9.5$) auf Cyclopropanprotonen hinwies, ist bei diesem Thermolyseprodukt das Tricyclooctan-Gerüst nicht mehr erhalten.

MS (70 eV): $m/e = 210$ (5%, M⁺), 106 (36), 105 (100), 104 (42), 103 (22), 91 (22), 79 (51), 77 (34).

meso- und d,l-Diphenylbutan wurden aus den Thermolyseansätzen gaschromatographisch abgetrennt und durch Vergleich mit authent. Material identifiziert.

b) *Thermolyse von exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (4)*

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (12) wurde durch GC-Vergleich mit authent. Material¹⁵⁾ auf einer TKP-Säule nach Thermolyse von ca. 20 mg Perester 4 in 3 ml Äthylbenzol identifiziert. Durch Thermolyse dieses Peresters in 1,4-Diisopropylbenzol konnte der Kohlenwasserstoff auch auf einer mit Silicongummi SE 30 belegten Säule bestimmt werden. Das Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) lieferte ein dem Vergleichsmaterial identisches Aufspaltungsmuster (M⁺ = 108, höhermolekulare Hauptfragmente 79 und 66).

¹⁵⁾ H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1347 (1964).

3-*syn*- und -*anti*-*tert*-Butoxy-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (13) wurde als schwach gelbe Flüssigkeit nach gaschromatographischer Aufarbeitung eines Thermolyseansatzes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.18 (m, 2H, 2-H, 4-H), 8.5–8.81 (m, 15H, mit *tert*-Butyl-Singulets), 7.67 und 7.51 (s + s, 2H, 1-H, 5-H (*syn/anti*)), 6.97 (t, 1H, 3-H). – MS (70 eV): *m/e* = 124 (4%), 123 (5, M⁺ – 57), 107 (4), 80 (21), 70 (52), 57 (100), 41 (59).

4-(1-Phenyläthyl)bicyclo[3.2.1]oct-2-*en* (14) konnte als farblose Flüssigkeit durch PGC erhalten werden.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.70 (2d, *J* = 7 Hz, CH₃), 7.1–8.6 (m, 9H, 1-H, 4-H, 5-H, 6-H, 6-H', 7-H, 7-H', 8-H, 8-H'), 5.1 (mc) und 4.3 (mc) (2H, 2-H, 3-H), 2.83 (s, 5H, arom.). – MS (70 eV): *m/e* = 212 (6%, M⁺), 107 (74), 105 (100), 79 (82).

Die bicyclische Struktur von 14 folgt aus dem Vergleich mit dem NMR-Spektrum von Bicyclo[3.2.1]oct-2-*en*¹⁰ (olefinische Protonen bei τ = 4.2 und 4.7) sowie der fehlenden Absorption von Cyclopropanprotonen.

C₁₆H₂₀ (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.53 H 9.56

4,4'-*Bi*(bicyclo[3.2.1]oct-2-*enyl*) (15) konnte in sehr geringer Ausbeute nach Thermolyse von 0.6 g Perester in 40 ml Äthylbenzol als niedrigschmelzender Feststoff mit hoher Retentionszeit durch PGC isoliert werden.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.96–7.92 (komplex, 14H), 7.64 (s, 4H, 1-H, 1'-H, 5-H, 5'-H), 4.48 (m, 2H, 3-H, 3'-H), 4.11 (q, 2H, 2-H, 2'-H). – MS (70 eV): *m/e* = 214 (1%, M⁺), 212 (0.6), 107 (58), 79 (100), 77 (14).

C₁₆H₂₂ (214.4) Ber. C 89.66 H 10.34 Gef. C 89.21 H 10.18

3. Quantitative Bestimmung der Thermolyseprodukte

Die Bestimmung von Kohlendioxid (Thermolyse in Äthylbenzol, 15 h bei 130°C) erfolgte gravimetrisch durch Adsorption an Natronasbest¹⁶⁾.

Tab. 1. Kohlendioxid-Entwicklung bei der Thermolyse von 1a/1b und 4 in Äthylbenzol

Perester	Einwaage		Konz. mol/Liter · 10 ²	CO ₂ -Ausb.	
	mg/50 ml	mmol		mg	%
1a/1b	651.9	2.93	5.86	125.6	97.3
1a/1b	526.3	2.36	4.72	99.8	96.1
4	616.8	2.75	5.50	113.7	94.0
4	505.0	2.25	4.50	92.9	93.8

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden in allen Fällen an einem Perkin-Elmer Fraktomaten F20 mit FID ausgeführt. Zur Auswertung der Peakflächen diente ein „Autolab Minigrator“ der Fa. Spectra Physics. Der Durchfluß des Trägergases N₂ betrug 20–25 ml/min. Die verwendeten Säulen und Ofentemperaturen sind bei den einzelnen Bestimmungen angegeben.

Die Thermolyse erfolgte nach Einwaage des Peresters und Zugabe von 3–5 ml N₂-gesättigtem Äthylbenzol in zu Ampullen abgeschmolzenen Reagenzgläsern in einem Thermostaten bei 130°C für 15 h, so daß eine vollständige Zersetzung des Peresters gewährleistet war.

Sofort nach Öffnen der Ampullen wurde ein geeigneter innerer Standard zugewogen und die GC-Bestimmung mehrfach durchgeführt. Die Ausbeuteberechnung erfolgte nach bekannten

¹⁶⁾ C. Riichardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. 102, 3525 (1969).

Verfahren¹⁷⁾. In einigen Fällen wurde der Flächenfaktor aus Eichgemischen bestimmt. Da es sich bei den Standardsubstanzen bzw. Produkten generell um reine Kohlenwasserstoffe handelte, war dieser Faktor wenig von eins (max. 4%) verschieden.

Bestimmung von exo/endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (10a/10b) und exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (12)

GC-Bedingungen: Säule Trikresylphosphat (TKP) auf Kieselgur 60/100 mesh, 17%, 2 m Stahl. Vorsäule Kieselgur, 17 cm. Säulentemp. 65°C, Injektor 100°C, Trägergas N₂, 25 ml/min. Standard: n-Decan (Merck). Der Flächenfaktor $f_x = 0.98$ wurde aus Eichgemischen von n-Decan und dem jeweiligen Tricyclus bestimmt.

Perester	Einwaage mg/ml Äthylbenzol		Konz. mol/Liter · 10 ²	Standard mg	Produkt	Ausb. mol/mol Perester
	mg/3 ml	mmol				
1a/1b	26.81	0.121	4.02	7.65	10a/10b	0.667
1a/1b	25.23	0.113	3.78	7.09	10a/10b	0.656
4	21.95	0.098	3.26	5.60	12	0.463
4	29.38	0.131	4.37	6.04	12	0.459

Bestimmung der höhermolekularen Zerfallsprodukte der Perester 1a/1b in Äthylbenzol bei 130°C (15 h)

GC-Bedingungen:

1. Zur Bestimmung des Käfigproduktes 9a/9b: Säule Silicongummi SE 30 auf Chromosorb G, 15%, 2 m Stahl. Säulentemp. 145°C, Injektor 180°C, Trägergas N₂, 25 ml/min.

2. Zur Bestimmung von meso- und d,l-Diphenylbutan und von 11: Säule Silicongummi OV 17 auf Chromosorb G, 10%, 2 m Stahl. Säulentemp. 175°C, Injektor 210°C, Trägergas N₂, 25 ml/min. Standard 1,2-Diphenyläthan, C₁₄H₁₄.

Die Flächenfaktoren f_x wurden aus Eichgemischen von 1,2-Diphenyläthan und meso-2,3-Diphenylbutan für beide Säulen bestimmt. $f_x = 1.04$ (SE 30-Säule), $f_x = 1.03$ (OV 17-Säule).

mg/5 ml	Einwaage		Konz. mol/Liter · 10 ²	Standard mg	Zerfalls- produkt	Ausb. mol/mol Perester
	mg/5 ml	mmol				
30.18	0.136	0.136	2.72	15.77	9a/9b	0.071
					11	0.02
					a)	0.506
34.27	0.154	0.154	3.08	11.51	9a/9b	0.071
					11	0.02
					a)	0.505

a) meso- und d,l-2,3-Diphenylbutan.

¹⁷⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, BI-Hochschultaschenbücher, Bd. 92/92a, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

Bestimmung der höhermolekularen Zerfallsprodukte des Peresters 4 in Äthylbenzol bei 130°C (15 h)

GC-Bedingungen: Säule Silicongummi SE 30 auf Chromosorb G, 15%, 2 m Stahl. Säulentemp. 165°C, Injektor 190°C, Trägergas N₂, 25 ml/min. Standard 1,2-Diphenyläthan, C₁₄H₁₄. Der Flächenfaktor betrug 1.04.

mg/5 ml	Einwaage mmol	Konz. mol/Liter · 10 ²	Standard mg	Zerfalls- produkt	Ausb. mol/mol Perester
24.50	0.109	2.18	8.13	13	0.031
				14	0.339
				15	0.022
)	0.488
26.88	0.120	2.39	7.92	13	0.030
				14	0.338
				15	0.022
)	0.496

) *meso*- und *d,l*-2,3-Diphenylbutan.

[210/75]