

Umlagerungen freier Radikale, III<sup>1)</sup>

## Thermolyse von Perestern mit Bicyclo[3.1.0]hexangerüst

Reiner Sustmann\* und Fritz Lübke

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

Eingegangen am 9. Juni 1975

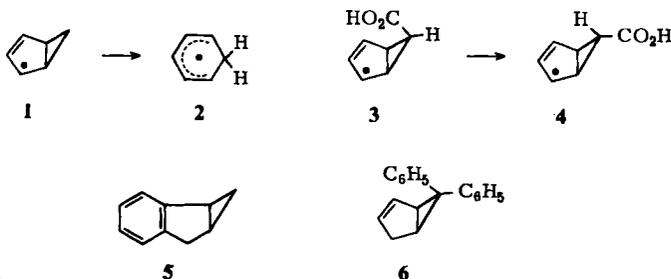
Die Thermolyse von *exo*- (**8**) und *endo*- (**11**) Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-peroxycarbonsäure-*tert*-butylester führt zu bicyclischen Cyclopropyl-Radikalen, die unter den Reaktionsbedingungen teilweise disrotatorische Ringöffnung zum Cyclohexadienyl-Radikal eingehen. Die quantitative Produktanalyse zeigt, daß die geringere Kohlendioxidabspaltung bei der Thermolyse von **11** die Folge einer intramolekularen Addition des primär gebildeten Carboxyl-Radikals **19** an die Doppelbindung des fünfgliedrigen Ringes ist. Über diesen Reaktionsweg läßt sich auch das Entstehen des im Gegensatz zur Thermolyse von **8** in merklicher Menge auftretenden 1,3-Cyclohexadiens deuten.

### Rearrangements of Free Radicals, III<sup>1)</sup>

#### Thermolysis of Peresters with Bicyclo[3.1.0]hexane Skeleton

Thermolysis of *tert*-butyl *exo*- (**8**) and *endo*- (**11**) bicyclo[3.1.0]hex-2-ene-6-peroxycarboxylate leads to cyclopropyl radicals which in part undergo disrotatory ring opening to the cyclohexadienyl radical. It is shown by quantitative product analysis that the lower yield of carbon dioxide in the thermolysis of **11** is the consequence of an intramolecular addition reaction of the primary carboxy radical **19** to the double bond of the five membered ring. This reaction path also explains the formation of 1,3-cyclohexadiene which is not observed during thermolysis of **8**.

Das Reaktionsverhalten konformativ fixierter Verbindungen besitzt für die Probleme von Struktur und Reaktivität exemplarische Bedeutung. Im Zusammenhang mit dem Studium von Umlagerungen freier Radikale untersuchten wir daher Radikale mit Bicyclo[3.1.0]hexangerüst<sup>2)</sup>. Wir zeigten, daß das unsubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal **1** bei 130°C den Ring zum Cyclohexadienyl-Radikal **2** öffnet.



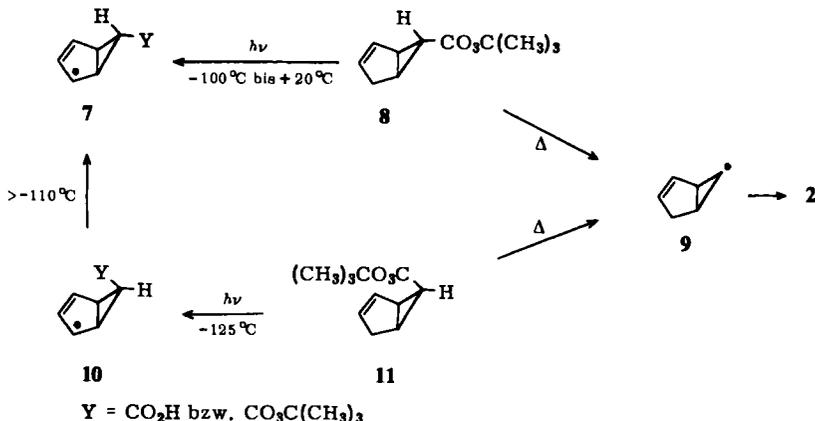
<sup>1)</sup> II. Mitteil.: R. Sustmann und R. W. Gellert, Chem. Ber. 109, 345 (1976).

<sup>2)</sup> R. Sustmann und F. Lübke, Tetrahedron Lett. 1974, 2831.

Weiterhin fanden wir eine *endo/exo*-Isomerisierung von Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikalen 3, die in 6-Stellung eine Carboxylgruppe besitzen. Diese Reaktion findet bereits bei Temperaturen von ca.  $-110^{\circ}\text{C}$  statt, wie mit der ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

Die Umwandlung 1 nach 2 macht deutlich, daß bei  $130^{\circ}\text{C}$  eine disrotatorische Ringöffnung des Cyclopentenylringes, bei der es sich um eine vinyloge Cyclopropylcarbiny-Homoallylradikal-Umlagerung<sup>3)</sup> handelt, möglich ist. Während letztere Reaktion bei offenkettigen Cyclopropylcarbiny-Radikalen bereits unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden kann<sup>4)</sup>, tritt sie beim Bicyclo[3.1.0]hex-2-yl-Radikal erst oberhalb von Raumtemperatur auf<sup>5)</sup>. Dies weist darauf hin, daß für die Leichtigkeit der Umlagerung die Stellung des p-Orbitals mit dem freien Elektron relativ zum Dreiring wichtig ist. Die Möglichkeit einer Ringöffnung 1 nach 2 deutet sich in Versuchen am Cyclopropinden 5<sup>6)</sup> an, wenn auch die Ringerweiterung bei der Reaktion von 5 mit *N*-Bromsuccinimid nicht notwendigerweise radikalisch formuliert werden muß. Daß bei bicyclischen vinylogen Cyclopropylcarbiny-Radikalen nicht nur eine Ringerweiterung, sondern auch die Spaltung einer exocyclischen Cyclopropanbindung erfolgen kann, wird außer bei 5 auch durch die Versuche mit 6 nahegelegt<sup>7)</sup>.

Nicht nur die Ringerweiterung von 1, sondern auch eine electrocyclische Reaktion von 9 ergibt das Cyclohexadienyl-Radikal. Wir fanden früher<sup>2)</sup>, daß die Photolyse der bicyclischen Perester 8 und 11 im ESR-Spektrometer zu Radikalen mit noch vorhandenem Substituenten in 6-Stellung führt. Hierbei bildet 11 bei  $-125^{\circ}\text{C}$  das Radikal 10, das oberhalb von  $-110^{\circ}\text{C}$  in 7 umlagert. Neben der Photolyse läßt sich das Radikal 9 durch Thermolyse von 8 und 11 gewinnen. Die Perester wurden aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*exo*-<sup>8)</sup> und -*endo*-<sup>9)</sup> carbonsäure über die Säurechloride durch Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid dargestellt.



*Thermolyse von 8 in Äthylbenzol:* Der Zerfall von 8 in Äthylbenzol ( $130^{\circ}\text{C}$ , 15 h) ergibt 73% Kohlendioxid, 72% *tert*-Butylalkohol und 5% Aceton. Berechnet auf molare

<sup>3)</sup> J. W. Wilt in *Free Radicals*, Bd. 1, Herausgeber J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York 1973.

<sup>4)</sup> J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1877 (1969).

<sup>5)</sup> P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton und W. R. Kindley, *J. Org. Chem.* **33**, 1448 (1968).

<sup>6)</sup> E. C. Friedrich, *J. Org. Chem.* **34**, 528 (1969).

<sup>7)</sup> D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3247.

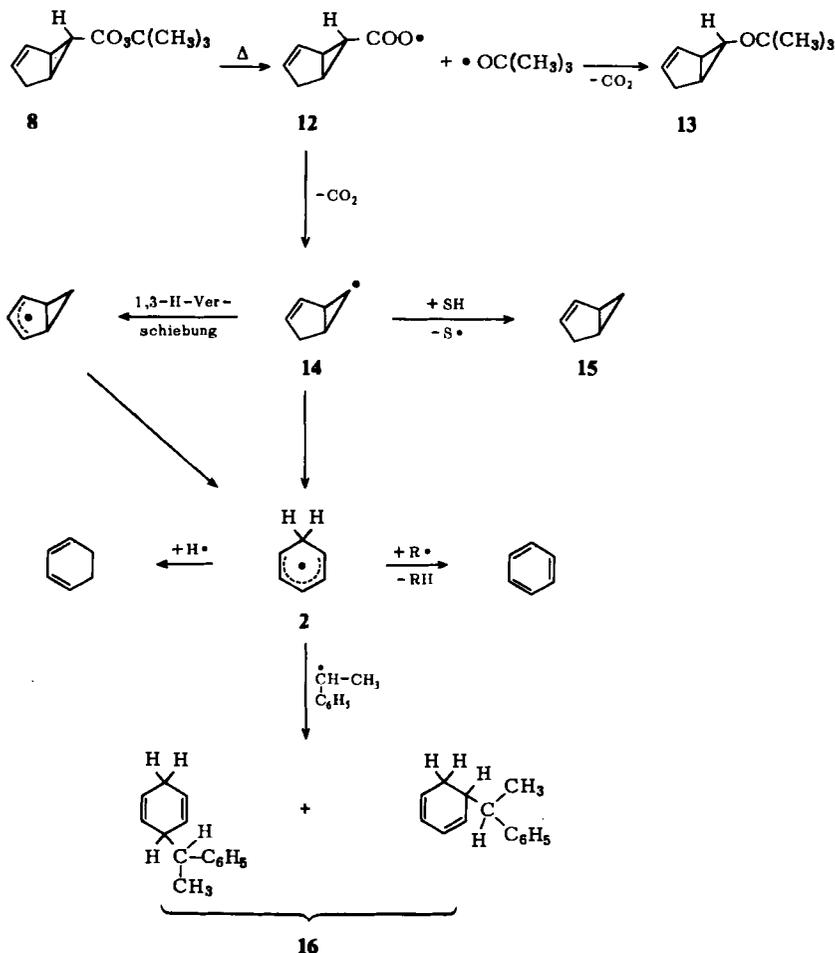
<sup>8)</sup> B. Föhlich, *Chem. Ber.* **97**, 88 (1964).

<sup>9)</sup> J. Meinwald, S. S. Labana und M. S. Chadha, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 582 (1963).

Mengen Perester entstehen 25% *meso*- und DL-2,3-Diphenylbutan aus der Rekombination der aus dem Lösungsmittel gebildeten  $\alpha$ -Phenyläthyl-Radikale. Die Produktanalyse wurde mit Hilfe analytischer und präparativer GC, Identifizierung über NMR-, IR- und MS-Spektren sowie, soweit möglich, Elementaranalyse durchgeführt.

Der Zerfallsweg von **8** ist in Schema 1 aufgezeigt. Es ist anzunehmen, daß der Primärschritt der Reaktion die Homolyse der Peresterbindung zu **12** darstellt. Dieser zweistufige Zerfall von Cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylestern ist anderweitig<sup>10,11)</sup> aus

Schema 1: Zerfall des Peresters **8** in Äthylbenzol (15 h, 130°C)



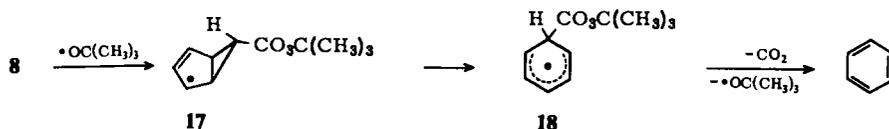
kinetischen Daten erschlossen worden und bestätigt sich auch bei der Produktanalyse des Zerfalls von **11** (s. u.). Bezogen auf die Kohlendioxidausbeute findet man 7% Käfig-

<sup>10)</sup> J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. 104, 3429 (1971).

<sup>11)</sup> P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Chem. Ber. 106, 2890 (1973).

rekombination zu **13**, das vermutlich *exo*-Struktur hat. 25% der bicyclischen Cyclopropyl-Radikale **14** gehen durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel in Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**15**) über. Mit der Wasserstoffübertragung konkurriert die Umlagerung in das Cyclohexadienyl-Radikal **2**, wobei prinzipiell eine disrotatorische Ringöffnung von **14** oder nach 1,3-Wasserstoffverschiebung die früher gefundene<sup>2)</sup> Ringöffnung von **1** erfolgen könnte. Da es bislang kein gesichertes Beispiel für eine 1,3-Wasserstoffverschiebung bei freien Radikalen gibt<sup>3)</sup>, erscheint dieser Weg unwahrscheinlich. Von **2** aus entsteht durch H-Übertragung Benzol (29%) und durch Rekombination des vom Lösungsmittel abgeleiteten  $\alpha$ -Phenyläthyl-Radikals ein Kreuzprodukt **16**. Letzteres geht unter den Bedingungen der gaschromatographischen Isolierung teilweise Aromatisierung zu 1,1-Diphenyläthan ein. An der Nachweisgrenze (<0.5%) liegt die Ausbeute an 1,3-Cyclohexadien, d. h. Disproportionierung von **2** bzw. H-Abstraktion vom Lösungsmittel durch **2** tritt unter den Reaktionsbedingungen praktisch nicht ein.

Da der Perester **8** im Cyclopentenring ein allylisches Wasserstoffatom besitzt, muß auch ein induzierter Zerfall<sup>12)</sup> berücksichtigt werden, bei dem gebildete *tert*-Butoxy-Radikale ein noch intaktes Molekül **8** unter Bildung von **17** angreifen und das Radikal **18** bilden würden. Dieses könnte unter Eliminierung von Kohlendioxid und *tert*-Butoxy-Radikalen in Benzol zerfallen.



Tab. 1. Ausbeute an Benzol und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en als Funktion der Konzentration bei der Thermolyse von **8** in Äthylbenzol

Einwaage <b>8</b> mg/ml	Konzentration mol/Liter	Benzol <sup>a)</sup> %	Bicyclo[3.1.0]hex-2-en <sup>a)</sup> %
166.50	0.850	25.4	22.8
30.60	0.156	26.6	24.7
30.60	0.156	27.2	25.1
16.37	0.084	27.2	25.9
14.80	0.076	29.0	28.0
14.04	0.072	29.6	29.0
14.04	0.072	30.1	29.2
10.28	0.052	30.8	29.5
10.28	0.052	31.5	30.4
5.07	0.026	31.6	30.7
3.32	0.017	31.8	30.8

<sup>a)</sup> Bezogen auf  $\text{CO}_2$ -Ausbeute.

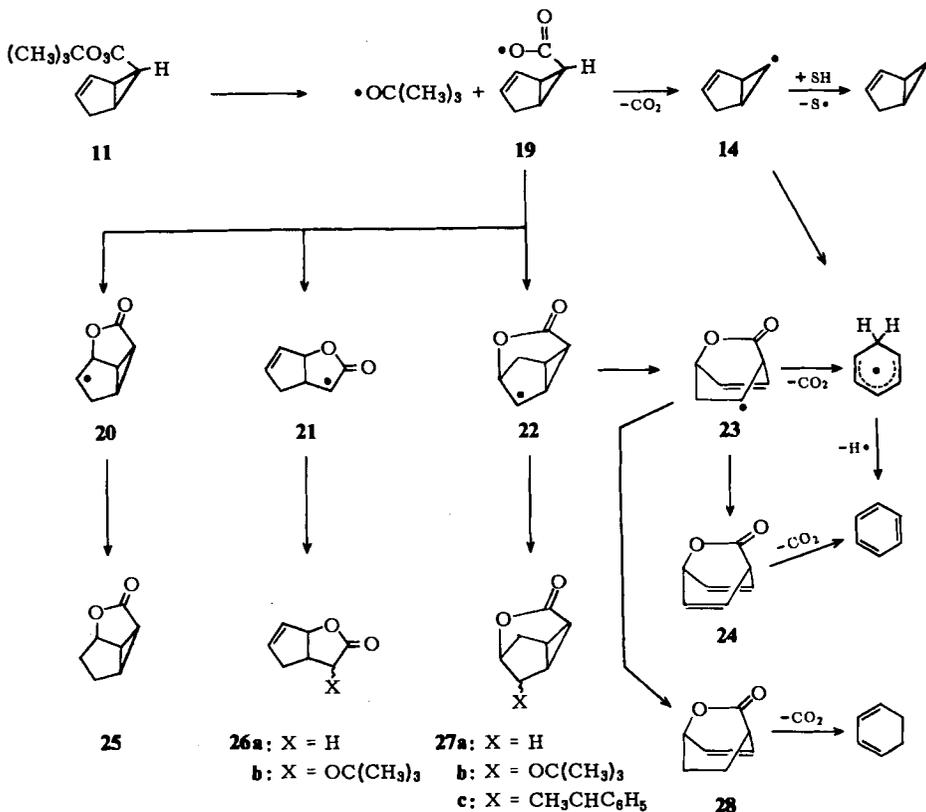
Die IR-spektroskopisch verfolgte Kinetik des Zerfalls in Äthylbenzol bei 129.8°C ohne ( $k = 3.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) und mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Radikalfänger ( $k = 3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) beweist, daß der induzierte Zerfall keine Rolle spielen kann. Die Zerfallsgeschwindigkeit liegt im gleichen Bereich wie bei anderen Cyclopropanperoxy-carbon-

<sup>12)</sup> C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966).

säure-*tert*-butylestern<sup>10,11,13</sup>). Um den induzierten Zerfall zusätzlich auszuschließen, wurden die Ausbeuten an Benzol und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en als Funktion der Konzentration des Peresters **8** verfolgt. Beim Auftreten des angedeuteten Zerfallsweges sollte bei Zunahme der Konzentration von **8** auch eine Erhöhung der Benzolausbeute beobachtet werden. Die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen den umgekehrten Trend, sowohl der Anteil an Benzol als auch der an Bicyclo[3.1.0]hex-2-en nimmt mit Verdünnung in etwa gleichem Maße zu. Auch diese Befunde schließen einen induzierten Zerfall aus.

*Thermolyse von 11 in Äthylbenzol:* Bei der Thermolyse von **11** in Äthylbenzol (130°C, 15 h) wurden nur 22% Kohlendioxid freigesetzt. Daneben wurden, bezogen auf molare Mengen **11**, 37% *meso*- und DL-2,3-Diphenylbutan bestimmt. Es ist anzunehmen, daß zunächst das Radikal **19** (Schema 2) gebildet wird. Während das Carboxyl-Radikal **12**

Schema 2: Zerfall des Peresters **11** in Äthylbenzol (15 h, 130°C)



des *exo*-Peresters **8** unter Kohlendioxidabspaltung in **14** übergeht, existiert für **19** eine intramolekulare Konkurrenzreaktion: Addition des Carboxyl-Radikals an die Doppelbindung zu **20** und **22**, wie eine Identifizierung der Folgeprodukte **25** und **27 a – c** beweist.

<sup>13</sup> S. Sustmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 108, 3043 (1975).

Zu 31 % werden  $\delta$ -Lactone gefunden, die sich von einem Angriff des Carboxyl-Radikals in der 3-Stellung des Bicyclo[3.1.0]hexangerüstes ableiten. Das Radikal **22** stabilisiert sich dann durch H-Abstraktion (**27a** = 22%) und durch Rekombination mit einem *tert*-Butoxy-Radikal (**27b** = 5%) bzw. einem  $\alpha$ -Phenyläthyl-Radikal (**27c** = 4%). Die Struktur des Hauptproduktes **27a** ergibt sich aus dem Massenspektrum ( $M^+ m/e = 124$ ), dem NMR-Spektrum, in dem Signale von olefinischen Protonen fehlen, und der C=O-Schwingungsfrequenz ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ), die der des von *Meinwald* und Mitarbb.<sup>9)</sup> dargestellten entsprechenden Jodlactons sehr ähnlich ist ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ). Die Strukturen von **27b, c** werden durch das Fehlen von Signalen für olefinische Protonen im NMR-Spektrum, die C=O-Schwingungsfrequenz und die Massenspektren gestützt.

Ein Lacton ähnlicher Retentionszeit im GC wie **27a**, gleicher Molekülmasse ( $M^+ m/e = 124$ ) und fehlender Signale olefinischer Protonen im NMR-Spektrum konnte zu 2% nachgewiesen werden. Auf Grund der C=O-Schwingungsfrequenz von  $1765\text{ cm}^{-1}$ , die mit der des von *Meinwald* und Mitarbb.<sup>9)</sup> aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbon-säure erzeugten Jodlactons ( $1770\text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar ist, erteilen wir ihm die Struktur **25**.

Das Radikal **22** ist ein tricyclisches Cyclopropylcarbinyl-Radikal. Das entsprechende Bicyclo[3.1.0]hexyl-Radikal<sup>5)</sup> führt zu Produkten, die sich von der Spaltung der endo- und einer exocyclischen Cyclopropanbindung ableiten. Die Spaltung der endocyclischen Bindung in **22** führt zu **23**. Disproportionierung von **23** bzw. H-Abstraktion oder  $\beta$ -Eliminierung ergibt **24** und **28**. Die Bildung von Benzol aus **24** und 1,3-Cyclohexadien aus **28** ist eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, für die es unter den hier auftretenden Reaktionsbedingungen Analogien gibt<sup>14, 15)</sup>. Dieser Zerfallsweg würde erklären, daß bei der Thermolyse von **11** im Gegensatz zu **8** eine deutliche Menge an 1,3-Cyclohexadien gebildet wird. Die  $\text{CO}_2$ -Eliminierung aus **23** würde über das Cyclohexadienyl-Radikal ebenfalls zu Benzol führen. Daß **22** Zwischenstufe der Bildung von Benzol sein kann, konnte durch das Auftreten von Benzol bei der Thermolyse von **27a** in Chlorbenzol in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid gezeigt werden. Die Spaltung einer exocyclischen Cyclopropanbindung in **22** und davon abgeleitete Folgeprodukte wurden nicht beobachtet. Dagegen werden Folgeprodukte des Radikals **21** isoliert. **26a** (12%) ist identisch mit einem unabhängig synthetisierten Vergleichspräparat<sup>16)</sup>. **26b** (13%) fällt als *endo/exo*-Gemisch an, das über die physikalischen Daten charakterisiert werden kann. Die Umlagerung **19** nach **21** ist analog der bei der Thermolyse des 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonylperoxyds von *Walborsky* und *Chen*<sup>17)</sup> gefundenen Umwandlung in das entsprechende 5-Ringlacton.

Das Radikal **19** kann, wie das entstandene Bicyclo[3.1.0]hex-2-en zeigt (Tab. 2), auch direkt unter Decarboxylierung in **14** zerfallen. Wie bei der Thermolyse von **8** sollte **14** in **2** umlagern. Die Ausbeuten an Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, Benzol und 1,3-Cyclohexadien wurden als Funktion der Konzentration an Perester ermittelt (Tab. 2). Bei hoher Konzentration an **11** wird mehr Benzol als 1,3-Cyclohexadien gebildet. Die Verhältnisse kehren sich bei niedrigen Konzentrationen um. Die Ausbeute an Bicyclo[3.1.0]hex-2-en steigt von ca. 3 auf ca. 7% an. Überträgt man das für **8** gefundene Ergebnis, daß ein induzierter

<sup>14)</sup> O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 257 (1931).

<sup>15)</sup> H. Wollweber, *Diels-Alder Reaktionen*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

<sup>16)</sup> J. C. Meinwald, M. C. Seidel und B. C. Ladoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6303 (1958).

<sup>17)</sup> H. M. Walborsky und J. C. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7573 (1970).

Zerfall nicht auftritt, dann läßt sich die Umkehrung des Ausbeuteverhältnisses Benzol : 1,3-Cyclohexadien folgendermaßen deuten: Bei hoher Konzentration an 11 tritt eine höhere Radikalkonzentration in der Lösung auf, d. h. 23 reagiert mit Sekundärradikalen zu 24. Aus diesem entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxid Benzol. Umgekehrt abstrahiert 23 bei niedriger Radikalkonzentration vom Lösungsmittel ein Wasserstoffatom unter Bildung von 28, das seinerseits in 1,3-Cyclohexadien zerfällt. Da beim Zerfall von 8 etwa gleiche Mengen an Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und Benzol gefunden werden, sollte der Anteil Benzol, der über 14 entsteht, je nach Konzentration an 11 zwischen 3 und 7% liegen. Das alleinige Auftreten von 1,3-Cyclohexadien (das 1,4-Isomere ist nicht im Gemisch vorhanden) zeigt, daß es nicht das Produkt einer Disproportionierung des Cyclohexadienyl-Radikals sein kann.

Tab. 2. Ausbeute an Benzol, 1,3-Cyclohexadien und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en bei der Thermolyse von 11 in Äthylbenzol bei 130°C

Einwaage 11 mg/ml	Konzentration mol/Liter	Benzol %	Bicyclo[3.1.0]- hex-2-en <sup>a)</sup> %	1,3-Cyclo- hexadien <sup>a)</sup> %
327.22	1.669	37.1	3.3	12.5
183.40	0.936	17.5	3.8	17.4
97.53	0.497	13.5	4.4	19.9
95.85	0.415	15.1	4.5	19.4
64.63	0.330	14.4	6.1	22.4
35.69	0.182	12.8	6.8	24.8
21.34	0.109	13.2	7.6	24.9
21.24	0.108	13.3	7.3	26.0
5.52	0.028	10.9	7.7	32.7
5.90	0.030	11.5	7.4	34.0

<sup>a)</sup> Bezogen auf CO<sub>2</sub>-Ausbeute.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Luftmann danken wir für die Aufnahme der GC-MS-Spektren.

## Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet: NMR: Varian A56/60 und Bruker WH 90 mit int. TMS als Standard; IR: Perkin-Elmer Modell 177; Massenspektren: Varian MS-GC-System MAT 111.

### 1) Synthesen der Perester 8 und 11

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonsäure*<sup>8)</sup> wurde durch Addition von Diazoessigsäure-äthylester an Cyclopentadien und anschließende Verseifung zu 87% (Lit. 50%) mit Schmp. 75–77°C (Lit. 77–79.5°C) erhalten. Bei der Umsetzung mit Diazoessigsäure-äthylester entsteht entgegen den Literaturangaben ein *exo/endo*-Gemisch im Verhältnis 4:1. Durch Destillation an einer Drehbandkolonne (1 m) konnte der reine *exo*-Ester mit Sdp. 90.2°C/18 Torr erhalten werden.

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonsäure* wurde nach Lit.<sup>9)</sup> zu 75% (Lit. 87%) mit Schmp. 91°C (Lit. 91.5°C) dargestellt.

Die Säurechloride wurden durch 2stdg. Rühren der Carbonsäuren bei Raumtemp. in 2.0 Mol-äquivv. Thionylchlorid, anschließendem Entfernen des überschüss. Reagenzes bei Raumtemp. unter vermindertem Druck und Destillation des Rohproduktes gewonnen.

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonylchlorid*: Sdp. 76°C/17 Torr, Ausb. 78%.

*Amid*: Schmp. 173°C.

$C_7H_9NO$  (123.2) Ber. C 68.29 H 7.32 N 11.39 Gef. C 67.92 H 7.39 N 11.31

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonylchlorid*: Sdp. 74°C/17 Torr, Ausb. 75%.

*Anilid*: Schmp. 144–145°C.

$C_{13}H_{13}NO$  (199.2) Ber. C 78.34 H 6.57 N 7.02 Gef. C 78.14 H 6.56 N 6.89

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-peroxycarbonsäure-tert-butylester* (8): Die Darstellung erfolgte aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin<sup>18,19</sup>. Farbloses Öl, Ausb. 69%. – IR (Film): 1762  $cm^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 4.08$  (m, 1H), 4.35 (m, 1H), 7.50 (m, 4H), 9.02 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 8.67 (s, 9H).

$C_{11}H_{16}O_3$  (196.2) Ber. C 67.30 H 8.20 Gef. C 66.75 H 8.00

*Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-peroxycarbonsäure-tert-butylester* (11): Analogvorschrift<sup>18,19</sup>. Farbloses Öl, Ausb. 75%. – IR (Film): 1765  $cm^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 8.72$  (s, 9H), 7.20–8.40 (m, 5H), 4.28 (m, 2H).

$C_{11}H_{16}O_3$  (196.2) Ber. C 67.30 H 8.20 Gef. C 66.70 H 8.12

2) *Isolierung und Identifizierung der Zerfallsprodukte*: Die bei den Verdünnungsreihen (s. u.) angefallenen Thermolyselösungen (15 h, 130°C) wurden durch präp. GC am Autoprep A-700 der Fa. Aerograph aufgearbeitet (4-m-Aluminiumsäule, Chromosorb G 60/80 mesh mit 15% Silikongummi SE-30, Säule 210°C, Injektor 220°C, Detektor 220°C). Die unbekanntenen Substanzen wurden durch Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) und NMR-Daten charakterisiert. Auf Grund der geringen Mengen isolierter Produkte konnten neben den Massenspektren nur NMR-Spektren an einem Bruker WH 90 Gerät mit (PFT)-Fouriertransform erhalten werden. Elementaranalysen waren wegen Substanzmangel nicht möglich.

*Thermolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-peroxycarbonsäure-tert-butylester* (8): Die Identifizierung von Benzol, 1,3-Cyclohexadien, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, *tert*-Butylalkohol und Aceton erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material auf einer Trikresylphosphat-(TKP)-Säule (17% auf Kieselgur, 2 m Stahl, Säulentemp. 70°C, Injektortemp. 200°C) und einer Apiezon-L Säule (20%, 2 m Stahl, Säulentemp. 70°C, Injektortemp. 200°C).

*6-exo-tert-Butoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en* (13) war durch präp. GC nicht isolierbar, da es sich ohne Temperaturprogramm nicht vom Lösungsmittel Äthylbenzol trennen ließ. Mit Hilfe eines Temperaturprogrammes auf einer 2-m-Stahlsäule, belegt mit Silikongummi SE-30 (15% auf Chromosorb) konnte der Äther, der vermutlich analog 8 *exo*-Struktur besitzt, durch GC-MS-Kopplung identifiziert werden. Das Massenspektrum zeigt den für *tert*-Butoxycyclopropane charakteristischen 100%-Peak der Masse 57<sup>13</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 152$  ( $M^+$ , 2.8%), 96 (41,  $M^+ - C_4H_8$ ), 95 (18,  $M^+ - C_4H_9$ ), 79 (21), 78 (13), 77 (24), 67 (42), 66 (35), 65 (21), 57 (100,  $C_4H_9^+$ ), 41 (51), 39 (45).

3- bzw. 5-(1-Phenyläthyl)-1,4- bzw. -1,3-cyclohexadien (16): Das Kreuzprodukt des Cyclohexadienyl-Radikals mit dem vom Lösungsmittel stammenden  $\alpha$ -Phenyläthyl-Radikal besteht laut GC-MS-Kopplung aus einem Isomerengemisch, das durch präp. GC als einheitliche Fraktion

<sup>18</sup>) J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 2890 (1973).

<sup>19</sup>) W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

isoliert wurde. Dabei findet teilweise Dehydrierung zu 1,1-Diphenyläthan statt, wie ein anschließend aufgenommenes Massenspektrum und der relativ zu den olefinischen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu hohe Anteil aromatischer Protonen zeigt. Aus dem NMR-Spektrum ergibt sich eine Dehydrierung von ca. 20%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.75$  (d,  $\text{CH}_3$ ),  $7.0 - 7.5$  (m, 4H),  $4.05$  bis  $4.45$  (m, 4H),  $2.80$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS (70 eV, GC-MS-Kopplung):  $m/e = 184$  ( $\text{M}^+$ , 26%), 169 (7,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 155 (37), 141 (9), 129 (14), 119 (23), 115 (31), 105 (100), 91 (96), 79 (70), 77 (82).

*meso*- und *DL*-2,3-Diphenylbutan wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

*Thermolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-peroxycarbonsäure-tert-butylester (11)*: Die Identifizierung von Benzol, 1,3-Cyclohexadien, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, *tert*-Butylalkohol und Aceton erfolgte analog wie beim Perester 8.

Die Lactone **27a**–**c** und **26a**, **b** wurden durch zweimalige präp. GC isoliert.

*8-Oxatricyclo[2.2.2.0<sup>2,6</sup>]octan-7-on (27a)*: Schmp.  $68.5^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1726\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.05$  (m, 4H),  $7.95$  (m, 3H),  $5.30$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 124$  ( $\text{M}^+$ , 55%), 96 (19,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 95 (9,  $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ), 81 (46), 80 (77), 79 (100), 77 (32), 68 (70), 67 (33).

*3-tert-Butoxy-8-oxatricyclo[2.2.2.0<sup>2,6</sup>]octan-7-on (27b)*: Durch präp. GC wurden zwei Lactone der Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , vermutlich *exo/endo*-**27b**, isoliert.

a) Farblose Flüssigkeit. — IR (Film):  $1718$  und  $1745\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , Doppelbande). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.80$  (s, 9H),  $7.80 - 8.00$  (m, 5H),  $5.90$  (m, 1H),  $5.35$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 196$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 167 (1), 141 (6), 140 (45), 96 (73), 95 (11), 84 (18), 81 (11), 57 (100), 41 (51).

b) Farblose Plättchen, Schmp.  $119 - 120^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1745$  und  $1765\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , Doppelbande). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.75$  (s, 9H),  $7.85 - 8.10$  (m, 5H),  $6.05$  (m, 1H),  $5.80$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 196$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 181 (17), 140 (45), 111 (10), 105 (44), 97 (48), 95 (26), 84 (12), 83 (11), 81 (77), 57 (100), 41 (44).

Auf Grund der Carbonylfrequenz im IR erscheint die Zuordnung als  $\delta$ -Lacton nicht absolut sicher. Als Alternative käme das von **20** abgeleitete  $\gamma$ -Lacton in Frage.

*3-(1-Phenyläthyl)-8-oxatricyclo[2.2.2.0<sup>2,6</sup>]octan-7-on (27c)* fällt bei der Isolierung durch präp. GC als Isomerenmischung (farblose Flüssigkeit) an. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.70$  (m, 3H),  $7.00 - 7.80$  (m, 7H),  $5.75$  (d, 1H),  $2.75$  (s, 5H). — MS (70 eV):  $m/e = 228$  ( $\text{M}^+$ , 2%), 124 (13), 106 (18), 105 (100), 79 (29), 77 (19), 66 (18), 43 (10).

*2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on (26a)*: Die Verbindung ist identisch mit einem unabhängig synthetisierten Präparat<sup>16)</sup>. — IR (Film):  $1765\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.95$  bis  $7.90$  (m, 5H),  $4.45$  (m, 1H),  $4.10$  (m, 1H),  $3.90$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 124$  ( $\text{M}^+$ , 16%), 95 (20), 81 (18), 80 (100), 79 (91), 77 (23), 68 (18), 67 (29), 53 (18), 51 (17), 44 (48), 41 (42).

*4-tert-Butoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on (26b)* fällt als Isomerenmischung an, das sich durch präp. GC trennen läßt.

a) Farblose Flüssigkeit. — IR (Film):  $1778\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.70$  (s, 9H),  $7.10 - 7.50$  (m, 3H),  $6.05$  (d, 1H),  $4.55$  (d, 1H),  $4.05$  (m, 1H),  $3.95$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 167$  ( $\text{M}^+ - \text{CHO}$ , 2%), 122 (11), 107 (25), 105 (12), 94 (17), 79 (26), 77 (17), 73 (14), 57 (78), 45 (39), 44 (15), 43 (100).

b) Farblose Tafeln, Schmp.  $73.5^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1765\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.70$  (s, 9H),  $7.00 - 7.60$  (m, 3H),  $5.55$  (d, 1H),  $4.75$  (m, 1H),  $4.10$  (m, 1H),  $3.85$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 167$  ( $\text{M}^+ - \text{CHO}$ , 14%), 96 (32), 95 (10), 79 (11), 67 (20), 66 (17), 57 (100), 44 (14).

*4-Oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,8</sup>]octan-3-on (25)*: Farblose Flüssigkeit. — IR (Film):  $1765\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.80 - 7.90$  (m, 7H),  $5.05$  (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/e = 124$

(M<sup>+</sup>, 21%), 95 (66), 83 (100), 81 (34), 80 (30), 79 (50), 77 (35), 68 (69), 67 (65), 53 (23), 44 (31), 41 (58), 39 (65), 28 (58).

3) *Quantitative Bestimmung der Thermolyseprodukte*: Die Bestimmung von Kohlendioxid (Thermolyse in Äthylbenzol bei 130°C und 15 h) erfolgte gravimetrisch durch Adsorption an Natronasbest<sup>20)</sup>.

Tab. 3. Kohlendioxidentwicklung bei der Thermolyse von **8** und **11**

Perester	Einwaage		Äthylbenzol ml	Konz. mol/Liter · 10 <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> -Ausbeute	
	mg	mmol			mg	%
<b>8</b>	501.4	2.56	40	6.40	82.4	73.2
<b>8</b>	2601.2	13.27	50	26.54	426.9	73.1
<b>11</b>	846.7	4.32	30	14.41	42.2	22.2
<b>11</b>	509.9	2.60	25	10.41	25.3	22.1

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit einem Perkin-Elmer Fraktomaten F 20 mit FID ausgeführt (20–25 ml N<sub>2</sub>/min). Zur Auswertung der Peakflächen diente ein „Autolab Minigrator“ der Fa. Spectra Physics oder ein Planimeter der Fa. Haff. Die verwendeten Säulen und Ofentemperaturen sind bei den einzelnen Bestimmungen angegeben. Die Thermolyse erfolgte durch Einwaage des Peresters in frisch gereinigtem, mit N<sub>2</sub>-gesättigtem Äthylbenzol in Ampullen in einem Thermostaten bei 130°C für 15 h. Nach Öffnen der Ampullen wurde ein innerer Standard zugewogen und die GC-Bestimmung mehrfach durchgeführt. Die Ausbeuteberechnung geschah nach bekannten Verfahren<sup>21)</sup>. Die Bestimmungen der einzelnen Produkte sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt.

*6-exo-tert-Butoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en (13)*: GC-Bedingungen: Säule Silikongummi SE-30 15% auf Chromosorb, 2 m Stahl, Injektor 150°C, Temperaturprogramm, Standard Biphenyl.

*3- bzw. 5-(1-Phenyläthyl)-1,4- bzw. -1,3-cyclohexadien (16)*: GC-Bedingungen: Säule Silikongummi SE-30 15% auf Chromosorb, 2 m Stahl, Injektor 210°C, Säule 190°C, Standard Bibenzyl.

*Benzol, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und 1,3-Cyclohexadien*: GC-Bedingungen nach Thermolyse von **8**: Benzol und 1,3-Cyclohexadien wurden auf einer Trikresylphosphat-(TKP)-Säule (17% auf Kieselgur, 2 m Stahl, Säule 70°C, Injektor 200°C) bestimmt. Bicyclo[3.1.0]hex-2-en wurde auf einer SE-30 Säule, auf der es zusammen mit Benzol erscheint, über die auf der TKP-Säule erhaltene Benzol- und Cyclohexadien-Ausbeute als Differenz ermittelt. Als Standardsubstanzen wurden Crotonsäure-methylester ( $f_x = 3.325$ ) für die TKP-Säule und Methylcyclohexan ( $f_x = 1.005$ ) für die SE-30-Säule verwendet.

GC-Bedingungen bei der Produktanalyse nach **11**-Thermolyse: Die Bestimmung von Benzol, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und 1,3-Cyclohexadien wurde auf einer TKP-Säule unter Verwendung einer Vorsäule (17 cm, Kieselgur) durchgeführt. Die Vorsäule hält *tert*-Butylalkohol und Aceton zurück, so daß auch Bicyclo[3.1.0]hex-2-en auf der TKP-Säule bestimmt werden konnte.

GC-Bedingungen für die Bestimmung der Lactone **25**, **26a**, **b**, **27a–c**: Säule Silikongummi SE-30, 15% auf Chromosorb, 2 m Stahl, Injektor 180°C, Säule 155°C. Als Standardsubstanz diente Biphenyl. Flächenfaktoren konnten infolge Substanzmangel nur für ein Lacton (**27a**) der Mol.-Masse 124 ( $f_x = 0.585$ ) und ein Lacton (**26b**, Komponente b) der Mol.-Masse 196 ( $f_x = 0.496$ ) ermittelt werden. Für die anderen Lactone gleicher Mol.-Masse wurden diese Flächenfaktoren benutzt. Der Gehalt an **27c** beruht ebenfalls auf dem Flächenfaktor des Lactons mit Mol.-Masse 196.

<sup>20)</sup> C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. 102, 3525 (1969).

<sup>21)</sup> R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, BI-Hochschultaschenbücher, Bd. 92/92a, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

Tab. 4. Quantitative GC-Bestimmungen

Perester	Einwaage		Äthylbenzol	Konz.	Standard	Produkt	Ausbeute
	mg	mmol	ml	mol/Liter	mg		mol/mol Perester
8	61.18	0.312	2.0	0.156	2.92	13	0.071 <sup>a)</sup>
8	30.05	0.153	2.0	0.076	3.41	16	0.192 <sup>a)</sup>
8	36.08	0.184	7.0	0.026	3.07	16	0.196 <sup>a)</sup>
11	129.25	0.660	2.0	0.330	4.65	25	0.022
						26a	0.125
						26b	0.131
						27a	0.222
						27b	0.051
11	97.53	0.497	1.0	0.497	3.60	27c	0.042
						25	0.022
						26a	0.123
						26b	0.129
						27a	0.220
						27b	0.051
						27c	0.041

<sup>a)</sup> Bezogen auf CO<sub>2</sub>-Ausbeute.

Tab. 5. Quantitative GC-Bestimmung von Benzol, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und 1,3-Cyclohexadien bei der Thermolyse von 8 und 11 in Äthylbenzol. Einwaagen und Ausbeuten siehe Tab. 1 und 2

mmol	Perester 8		Perester 11	
	TKP	Standard in mg SE-30	mmol	Standard in mg <sup>a)</sup>
1.698	55.92	58.95	0.835	7.50
0.312	12.86	10.18	0.936	6.30
0.312	10.20	10.05	0.497	5.27
0.334	4.34	11.12	0.489	4.15
0.151	6.13	5.45	0.660	4.67
0.287	6.45	9.40	0.364	2.90
0.287	5.18	7.52	0.328	2.25
0.315	7.26	8.73	0.217	2.05
0.315	5.18	10.26	0.141	1.06
0.184	3.45	2.95	0.150	1.18
0.118	6.67	3.70		

<sup>a)</sup> Standard 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien ( $f_1 = 0.994$ ).

4) *Kinetische Untersuchungen*: Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peresters 8 wurde IR-spektroskopisch wie beschrieben<sup>22)</sup> bestimmt.

<sup>22)</sup> C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. 100, 654 (1967).