

Organische Peroxide, XIV¹⁾**Der thermische Zerfall polycyclischer Brückenkopf-Peroxy-carbonsäureester**

Christoph Rüchardt*, Volker Golzke und Günter Range

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 12. Januar 1981

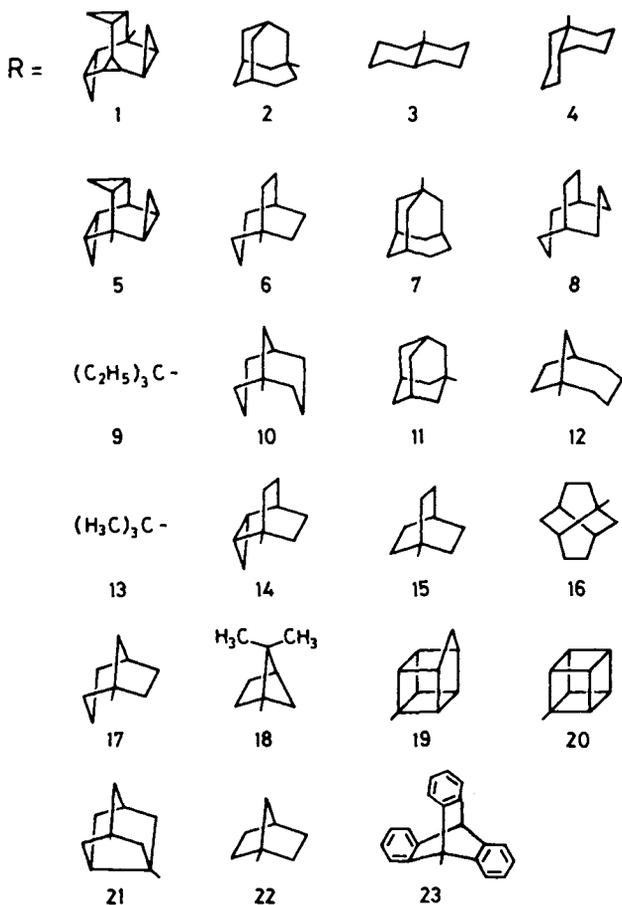
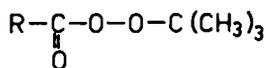
Elf Brückenkopf-Peroxy-carbonsäure-*tert*-butylester (1, 2, 5–8, 10, 12, 14, 18, 21) wurden erstmals dargestellt, und ihr thermischer Zerfall wurde präparativ und kinetisch studiert. ¹⁸O-Äquilibrierungsversuche und der Einfluß der Solvensviskosität auf die Zerfallskonstanten der Perester sind mit dem homolytischen Fragmentierungsmechanismus im Einklang. Es wurden die Korrelationen sämtlicher thermischer Zerfallskonstanten von Brückenkopf-Peroxy-carbonsäure-*tert*-butylestern mit den sterischen Substituenten \mathcal{V}_t , mit den Solvolysekonstanten entsprechender Brückenkopf-Bromide und mit den nach *v. R. Schleyer* berechneten Werten der Änderung der Spannungsenthalpie ΔH_{sp} bei der Hydridabspaltung vom Brückenkopf der Kohlenwasserstoffe analysiert. Die Thermolysekonstanten der Brückenkopf-Perester werden hauptsächlich durch den polaren Effekt im Übergangszustand der Peresterfragmentierung bestimmt.

Organic Peroxides, XIV¹⁾**The Thermal Decomposition of Polycyclic *tert*-Butyl Bridgehead Peroxy-carboxylates**

Eleven bridgehead peresters (1, 2, 5–8, 10, 12, 14, 18, 21) have been prepared for the first time and the products and the kinetics of their thermal decomposition were investigated. The correlations of all known thermolysis constants of bridgehead peresters with the steric substituent constants \mathcal{V}_t , with the solvolysis constants of the corresponding bridgehead bromides, as well as with the change in strain enthalpy ΔH_{sp} for hydride abstraction from the bridgehead, as calculated by the procedure of *v. R. Schleyer*, were analysed. The thermolysis constants of these peresters are mainly determined by the polar effect in the transition state of the perester fragmentation.

Die Prüfung der Reaktivität an Brückenkopfpositionen polycyclischer Ringsysteme gehört seit der Pionierarbeit von *Bartlett* und *Knox*²⁾ zu den Standardmethoden reaktionsmechanistischer Untersuchungen³⁾, die auch qualitativ und quantitativ bei Radikalreaktionen eingesetzt wurde^{3a, 4)}. Dabei zeigte es sich, daß die Bildung von Radikalen am Brückenkopf der am höchsten gespannten Ringsysteme im allgemeinen am langsamsten verläuft. Dies wird meist durch das Ansteigen der Ringspannung beim Übergang vom tetrakoordinierten Kohlenstoff zum dreibindigen im Radikal gedeutet. Brückenkopfradikale zeigten bei der Halogenübertragung von BrCCl_3 bzw. CCl_4 sehr kleine Konkurrenzkonstanten^{4b, 5)}, eine Beziehung zwischen der einfachen kinetischen Selektivität einerseits und der Leichtigkeit der Radikalbildung aus Peroxy-carbonsäureestern andererseits war nicht festzustellen^{4b, 5)}, weil Messungen nur oberhalb der isoselektiven Temperatur möglich sind^{5c)}. $\Delta\Delta H^*$ der Brom- bzw. Chlorübertragung steigt aber, wie zu erwarten, parallel mit der Abschirmung des Radikalzentrums, d. h. mit den \mathcal{V}_t -Werten⁶⁾ an^{5c)}. In jüngster Zeit wurden auch die ESR-Spektren zahlreicher Brückenkopfradikale publiziert⁷⁾.

Chem. Ber. 114 (1981)



Weil bei Radikalbildungsreaktionen die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate stark variieren kann^{4b-d}), war zu erwarten, daß sich dies auch in dem Einfluß der Ringspannung auf die Brückenkopfreaktivität niederschlägt. Bei der endothermen Radikalbildung durch Thermolyse von Azoverbindungen, eine Reaktion mit radikalähnlichem Übergangszustand^{4b-d}), wurde ein starker Brückenkopfeffekt festgestellt. Qualitativ wird ein geringerer Effekt bei der radikalischen Chlorierung⁹⁾ beobachtet, vermutlich weil die C-H-Bindung im Übergangszustand dieser exothermen Reaktion mit Chloratomen erst wenig gedehnt ist^{4b}).

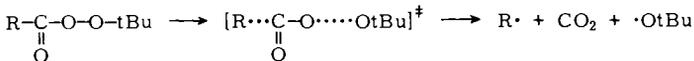
Die Thermolyse von Brückenkopf-Peroxy-carbonsäureestern bietet sich in diesem Zusammenhang als interessante Modellreaktion zum Studium an, weil direkte kinetische Messungen leicht durchzuführen sind und nach unseren Kenntnissen im Übergangszustand der homolytischen Fragmentierung dieser Verbindungsklasse nur die Peroxidbindung stark gedehnt ist, die C_α-CO-Bindung aber nur wenig^{1,4b-d,9,10}). Einige Ergebnisse zur thermischen Stabilität von Brücken-

Tab. 1. Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter der Brückenkopf-Peroxy-carbonsäureester $R-CO_2-OC(CH_3)_3$ (1–23) in Ethylbenzol bei 80°C

Nr.	$k_1 [s^{-1}]^a)$	k_1 (rel)	ΔH^\ddagger kcal · mol ⁻¹	ΔS^\ddagger Clausius	$k_1^{RBr(b)}$ [s ⁻¹]	ΔH_{sp} (ber) ^{c)} kcal · mol ⁻¹	$\mathcal{S}_1^d)$
1	$2.64 \cdot 10^{-2} e)$	$3.9 \cdot 10^4$	22.9	-1.1	$1.03 \cdot 10^{2 f)}$	—	—
2	$4.82 \cdot 10^{-3} e)$	$7.1 \cdot 10^3$	—	—	$1.86 \cdot 10^{-4} g)$	6.5 ^{g)}	4.91
3	$2.55 \cdot 10^{-3} m, 20)$	$3.7 \cdot 10^3$	26.4	4.2	—	4.8 ^{g)}	9.28
4	$2.40 \cdot 10^{-3} m, 20)$	$3.5 \cdot 10^3$	26.6	4.7	—	—	7.41
5	$1.36 \cdot 10^{-3} e)$	$2.0 \cdot 10^3$	29.7	11.9	$2.77 \cdot 10^{-2} h)$	—	—
6	$1.18 \cdot 10^{-3} e)$	$1.7 \cdot 10^3$	27.2	4.6	$8.21 \cdot 10^{-7} g)$	6.6 ^{g)}	4.33
7	$1.12 \cdot 10^{-3} e)$	$1.6 \cdot 10^3$	—	—	$1.12 \cdot 10^{-6} i)$	7.7 ^{e)}	4.28
8	$1.05 \cdot 10^{-3} e)$	$1.5 \cdot 10^3$	—	—	$2.72 \cdot 10^{-3} k)$	-2.8 ^{g)}	5.28
9	$7.18 \cdot 10^{-4} l, 11)$	$1.1 \cdot 10^3$	25.8	6.0	—	—	6.28
10	$7.01 \cdot 10^{-4} e)$	$1.0 \cdot 10^3$	26.8	2.4	$3.53 \cdot 10^{-6} l)$	8.3 ^{g)}	4.60
11	$4.04 \cdot 10^{-4} m)$	$5.9 \cdot 10^2$	29.8 ^{m, 12)} 27.6 ^{m, 14)} 27.9 ^{m, 13)}	11 4 5	$5.11 \cdot 10^{-7} n)$	12.3 ^{g)}	4.08
12	$4.28 \cdot 10^{-4} e)$	$6.3 \cdot 10^2$	—	—	—	8.3 ^{e)}	4.20
13	$2.80 \cdot 10^{-4} l)$	$4.1 \cdot 10^2$	26.3	-3–11	$3.58 \cdot 10^{-4} o)$	—	3.82
14	$1.33 \cdot 10^{-4} e)$	$2.0 \cdot 10^2$	30.9	10.7	$2.91 \cdot 10^{-6} p)$	—	—
15	$4.40 \cdot 10^{-5} m)$	$6.5 \cdot 10$	32.5 ^{5b)} 28.5 ^{m, 14)} 28.7 ^{m, 12)}	12 2 3	$1.05 \cdot 10^{-10} q)$	16.3 ^{g)}	3.49
16	$4.12 \cdot 10^{-5} 5b)$	$6.1 \cdot 10$	31.6	11	$5.23 \cdot 10^{-10} r)$	17.6 ^{g)}	3.68
17	$2.33 \cdot 10^{-5} 5b)$	$3.4 \cdot 10$	31.9	10	$3.72 \cdot 10^{-12} o)$	18.7 ^{g)}	3.35
18	$3.60 \cdot 10^{-6} e)$	5.3	31.1	4.3	$1.13 \cdot 10^{-10} s)$	28.1 ^{e)}	2.31
19	$2.82 \cdot 10^{-6} 3b)$	4.1	35.6	17	—	64.0 ^{e)}	-0.03
20	$2.62 \cdot 10^{-6} m, 13)$	3.85	30.2	1.0	—	72.9 ^{e)}	—
21	$2.58 \cdot 10^{-6} e)$	3.8	32.8	8.4	—	20.3 ^{g)}	2.59
22	$6.80 \cdot 10^{-7} m)$	≡ 1.0	33.3 ^{5b)} 37.1 ^{m, 14)} 28.7 ^{m, 12)}	9 17.5 2.8	$7.0 \cdot 10^{-16} o)$	23.5 ^{g)}	2.57
23	$2.51 \cdot 10^{-7} 5b, 11)$	0.37	34.6	10	—	—	—

^{a)} Wenn Aktivierungsparameter angegeben sind, handelt es sich um extrapolierte Werte, andernfalls um statistisch gemittelte Mittelwerte mehrerer Messungen. — ^{b)} Solvolyskonstanten der Brückenkopfbromide in 80% Ethanol/20% H₂O bei 25°C. — ^{c)} Mit dem Kraftfeld von Engler-v. R. Schleyer berechnete Differenz der Spannungsenthalpien der polycyclischen Kohlenwasserstoffe RH und der Carbenium-Ionen R⁺ ¹⁷⁾. — ^{d)} Nach Lit. ⁶⁾ ermittelte sterische Substituentenkonstanten in 10⁴ J · mol⁻¹. — ^{e)} Werte dieser Arbeit. — ^{f)} Berechnet aus k_1 (RCl, 25°C, 80proz. Ethanol) = $2.15 s^{-1}$ ¹⁸⁾ durch Multiplizieren mit dem Faktor 47.9¹⁹⁾. — ^{g)} S. Lit. ¹⁷⁾. — ^{h)} Berechnet aus k_1 (RCl, 25°C, 80proz. Ethanol) = $5.77 \cdot 10^{-4}$ ²¹⁾ durch Multiplizieren mit dem Faktor 47.9¹⁹⁾. — ⁱ⁾ Abgeschätzt aus k_1 (3-Homoadamantylbromid): k_1 (1-Homoadamantylbromid) = 1.66 bei 50°C in 80proz. Ethanol und k_1 (3-Homoadamantylbromid) bei 25°C in 80proz. Ethanol ²²⁾. — ^{k)} Berechnet aus k_1 (RCl, 80proz. Ethanol, 25°C) = $5.69 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ¹⁷⁾ durch Multiplizieren mit dem Faktor 47.9¹⁹⁾. — ^{l)} S. Lit. ²³⁾. — ^{m)} In Cumol. — ⁿ⁾ S. Lit. ²⁴⁾. — ^{o)} S. Lit. ²⁵⁾. — ^{p)} Berechnet aus k_1 (RCl, 80proz. Ethanol, 25°C) = $6.07 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ ²¹⁾ durch Multiplizieren mit dem Faktor 47.9¹⁹⁾. — ^{q)} S. Lit. ²⁶⁾. — ^{r)} S. Lit. ²⁷⁾. — ^{s)} Berechnet aus k_1 (RBr, 40proz. Ethanol, 25°C) = $1.89 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ ²⁸⁾ mit der Winstein-Grunwald-Gleichung ²⁹⁾.

kopf-Peroxy-carbonsäureestern sind bereits bekannt ^{4b–8.5b, 9–15)}. Wir haben weitere Verbindungen untersucht, wobei besonders solche mit extrem hoher bzw. besonders geringer Ringspannung berücksichtigt wurden. In den Tabellen und in der Diskussion werden alle zugänglichen kinetischen Daten berücksichtigt.



Kinetik und Produktanalysen

Die Peroxycarbonsäure-*tert*-butylester wurden in üblicher Weise¹⁶⁾ aus den nach Lit.-Vorschriften dargestellten Carbonsäuren (s. exp. Teil) über die Säurechloride und deren Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin bereitet. Die Kinetik der Thermolyse wurde durch IR-spektroskopische Verfolgung der Abnahme der Carbonylbande bestimmt. Als Solvens bevorzugten wir Ethylbenzol. Die Abwesenheit von induziertem Zerfall¹⁶⁾ wurde durch Zusatz von Inhibitoren geprüft. Für die Verbindungen 1–23 liegen kinetische Zerfallskonstanten vor (s. Tab. 1), wobei die Perester 1, 2, 5, 7, 8, 10, 12, 14, 18 und 21 erstmals in dieser Arbeit beschrieben werden.

Die Produktanalysen der Thermolyse der Perester 3²⁰⁾, 4²⁰⁾, 6^{5b)}, 9^{1,14)}, 11^{5b,c,12–14,30)}, 13^{12–14,31)}, 15^{5b,c,12–14)}, 16^{5b)}, 17^{5b)}, 19^{5b,c)}, 20^{5b,15)}, 22^{5b,c,12–14)} und 23^{5b,11)} wurden bereits beschrieben. Die Analysen der meisten in dieser Arbeit erstmals bearbeiteten Perester finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Produkte der Thermolyse (mol-%) der Peroxycarbonsäureester RCO₂OtBu in Ethylbenzol

Nr.	T [°C]	tBuOH ^{a)}	Aceton ^{a)}	RH ^{b)}	Isomere ^{b,c)} Kohlenwasser- stoffe	2,3-Diphenyl- butan ^{a)}	CO ₂ ^{d)}
1	70	65	Spur	–	73	16	e)
2	80	65	1	33	–	24	90
5	80	84	Spur	88	–	32	100
6	80	62	2	77	6	17	99
7	80	46	4	13	–	88	99
8	80	53	Spur	77	–	33	87
14	80	85	1	78	–	49	97
18	130	73	2	–	65	48	82
21	130	58	Spur	43	16	39	97

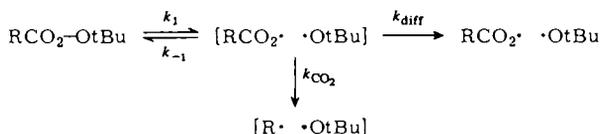
a) GC-Analyse mit experimentell bestimmtem Flächenfaktor. – b) GC-Analyse mit Flächenfaktor 1. – c) GC-MS-Analyse, Konstitution nicht gesichert. – d) Mittelwert aus 2 Bestimmungen. – e) Nicht bestimmt.

Die hohen CO₂-Ausbeuten sowie die Bildung von *tert*-Butylalkohol, Aceton, der Kohlenwasserstoffe RH und des vom Solvens abgeleiteten 2,3-Diphenylbutan belegen den homolytischen Zerfall. Die Frage, ob die Peroxycarbonsäureester 1–23 ausnahmslos nach dem homolytischen Fragmentierungsmechanismus zerfallen oder eventuell teilweise zweistufig über Acyloxy-*tert*-butoxy-Radikalpaare mit folgender Decarboxylierung¹⁶⁾, läßt sich aus den Produktanalysen nicht schlüssig beantworten. Die hohen CO₂-Ausbeuten in Anwesenheit des guten H-Donors Ethylbenzol als Solvens zeigen, daß ein zweistufiger Zerfall nur in Frage kommt, wenn er von extrem schneller Decarboxylierung gefolgt ist, weil die H-Übertragung mit einer Aktivierungsenthalpie von ≤ 8 kcal/mol verlaufen sollte³²⁾.

¹⁸O-Äquilibrierungsversuche und Viskositätseffekte

Zur Unterscheidung des einstufigen vom zweistufigen homolytischen Peresterzerfall wurde eine Reihe Methoden entwickelt, die letztlich alle auf dem Nachweis der primären Käfigrekombination im Acyloxy-*tert*-butoxy-Radikalpaar, beruhen³³⁾. Neben dem Vis-

kositätskriterium von Pryor^{33,34)} fanden vor allem die Aktivierungsvolumina³⁵⁾, CIDNP-Messungen³⁶⁾ und ¹⁸O-Äquilibrierungsversuche^{33,37)} Anwendung. Wir haben deshalb mit einigen der stabilsten und daher am ehesten zweistufig zerfallenden¹⁶⁾ Brückenkopf-Perester das Kriterium des Viskositätseinflusses auf die Zerfallsgeschwindigkeit angewendet und ¹⁸O-Äquilibrierungsversuche durchgeführt. Die kinetischen Zerfallskonstanten der Perester **15** und **22** in C₈–C₁₆-n-Alkan sind in Tab. 3 zusammen mit neuen Messungen der Zerfallskonstanten des Peroxyessigsäure-*tert*-butylesters aufgeführt. Trotz Absenkens der Reaktionstemperatur auf 80°C im Falle von **22** kann kein nennenswerter Einfluß der Viskosität des Solvens auf die Zerfallskonstanten des 1-Norbornanpercarbonsäure-*tert*-butylesters festgestellt werden, wie man ihn erwartet, wenn im primären Solvenskäfig Rekombination erfolgt. Das Verhältnis k_{diff}/k_{-1} sollte dann mit steigender Viskosität sinken³³⁾. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß diese Beobachtung dadurch verursacht ist, daß $k_{CO_2} > k_{-1}$ ist. Da k_{-1} und k_{diff} von der Größenordnung 10^9 s^{-1} sind, erhebt sich allerdings die Frage, ob zwischen dieser mechanistischen Möglichkeit und dem Synchronzerfall noch ein prinzipieller Unterschied besteht³³⁾.



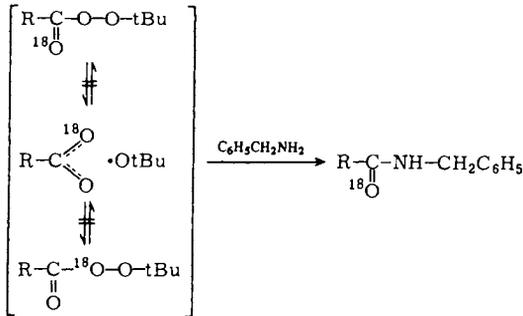
Tab. 3. Einfluß der Solvensviskosität auf die Zerfallskonstanten von Perestern RCO₂–OtBu

Nr.	R	T [°C]	C ₈	10 ⁴ k ₁ [s ⁻¹] in n-Alkanen				Nujol
				C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	
–	CH ₃ ^{a)}	130.0	4.21	4.99	4.23	4.01	5.46	4.54
15	Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl ^{b)}	100.0	3.61	3.10	3.53	3.61	3.32	3.24
22	Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl ^{c)}	130.0	3.25	3.52	3.67	3.82	3.60	3.7
22	Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl ^{d)}	80.0	9.39 ^{e)}	9.55 ^{e)}	9.13 ^{e)}	9.09 ^{e)}	8.92 ^{e)}	–

a) $\sigma_k \leq 3.5\%$. – b) $\sigma_k \leq 4\%$. – c) $\sigma_k \leq 2.5\%$. – d) $\sigma_k \leq 2.9\%$. – e) $10^7 k_1$ -Werte.

Zum gleichen Schluß führten ¹⁸O-Äquilibrierungsversuche mit den Perestern **15** und **22**. Die beiden in den Carbonylgruppen mit ¹⁸O markierten Perester wurden in n-Octan unter N₂ bei 80°C eine Halbwertszeit thermolysiert. Der zurückgewonnene unverbrauchte Perester wurde mit Benzylamin in das N-Benzylcarboxamid übergeführt, dessen ¹⁸O-Gehalt massenspektroskopisch bestimmt wurde. Die Ergebnisse in Tab. 4 zeigen, daß sich der Markierungsgrad des Carbonylsauerstoffs im Perester im Zuge der Thermolyse nicht erniedrigt.

Käfigrekombination ließ sich also auch mit diesem sehr empfindlichen Verfahren nicht nachweisen. Mit den oben bereits besprochenen Einschränkungen sehen wir daher keine Veranlassung, einen zweistufigen Zerfall dieser Perester anzunehmen. Da diese Versuche mit dem stabilsten der Brückenkopfperester, **22**, durchgeführt wurden, gilt diese Aussage für die ganze Reihe. Auffallend ist allerdings, daß sich die Zerfallskonstanten der Perester **18**–**23** nur noch geringfügig unterscheiden (s. Tab. 1) und teil-

Tab. 4. ^{18}O -Äquilibrierungsversuche in *n*-Octan bei 80°C

Perester	$\% \text{ C} = ^{18}\text{O}$	
	vor der Thermolyse	nach einer Halbwertszeit
15	6.2	6.2
	6.6	6.3
	31.7	32.7
	32.2	32.1
22	6.3	6.7
	6.2	5.9
	25.3	24.8
	24.4	24.4

weise sogar geringer sind als die des Peroxyessigsäure-*tert*-butylesters (s. Tab. 3), für den trotz unseres negativen Viskositätseffektes ein zweistufiger Zerfall postuliert wurde^{31,33}. Leider lassen auch die Aktivierungsentropien in Tab. 1 keinen eindeutigen Schluß über den Zerfallsmechanismus zu¹⁶. Beim Zerfall von **22** in Octamethylcyclooctatetrasiloxan/Diphenylether 1 : 1 bei 100 und 130°C konnten keine CIDNP-Signale registriert werden^{36a}. Es wird allerdings vermutet³⁸), daß die Grundvoraussetzung für das Auftreten des CIDNP-Phänomens³⁶), daß ein Radikalpaar gleicher Multiplizität im Zeitraum der $^1\text{H-NMR}$ -Meßzeit existiert, im Falle der Peresterthermolyse nicht erfüllt ist, weil die Spinrelaxationszeit des *tert*-Butoxy-Radikals $< 10^{-8}$ s ist³⁹).

Diskussion der Ergebnisse

Nach den beschriebenen vergeblichen Versuchen zum Nachweis primär entstehender Acyloxy-*tert*-butoxy-Radikalpaare bei der Thermolyse der thermisch stabilsten Perester aus Tab. 1 darf geschlossen werden, daß alle Brückenkopf-Peroxy-carbonsäureester dieser Arbeit – vielleicht mit Ausnahme von **18**, **19**, **20** und **23** – nach einem einheitlichen Mechanismus, dem von *Bartlett* und *Hiatt*^{4,31}) erstmals postulierten Synchronprozeß unter gleichzeitiger, wenn auch nicht gleichmäßiger Spaltung der Peroxidbindung und der C_α -CO-Bindung zerfallen. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß die thermische Stabilität aliphatischer Peroxy-carbonsäureester einerseits durch einen polaren Effekt^{4,9,10,16,40}), andererseits durch sterische Beschleunigung¹) bestimmt wird. Vor allem die Feststellung, daß α -Cyansubstituenten die thermische Stabilität von Perestern

erhöhen⁹⁾, belegt, daß α -Substituenten nicht durch ihre Fähigkeit, Radikale zu stabilisieren, wirken, sondern durch ihren polaren Effekt. Der sterische Effekt gab sich in der steigenden Zerfallsfreudigkeit der in α -Stellung mit sperrigen Alkylgruppen substituierten Perester¹⁾ zu erkennen.

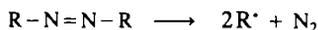


Aus dem schwachen Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysekonstanten von Cycloalkanperoxycarbonsäureestern und deren α -Methyl- sowie α -Phenylsubstituierten Derivaten^{4, b-f, 40b, 41)} wurde geschlossen, daß im Übergangszustand der Peresterfragmentierung zwar die O-O-Bindung stark, die C_α -CO-Bindung aber nur schwach gedehnt ist, so daß am α -C-Atom nur geringe Umhybridisierung im Aktivierungsprozeß erfolgt.

Die festgestellte kinetische Ringgrößenwirkung ließ sich ebenfalls durch den polaren Effekt deuten, weil sie zu den ¹³CH-Kopplungskonstanten der entsprechenden Cycloalkane in Beziehung steht⁴¹⁾. Aber auch der vergleichsweise schwache kinetische Effekt von α -Phenylgruppen auf den Peresterzerfall legt nahe, daß die entstehenden Alkylradikale $\text{R}\cdot$ im Übergangszustand erst wenig vorgebildet sind^{4b, d)}.

Wie stehen die Ergebnisse der Brückenkopfreaktivität mit diesen Vorstellungen im Einklang? Qualitativ phänomenologisch stimmen auch die Zerfallskonstanten der Brückenkopf-Peroxycarbonsäureester mit den Erwartungen überein. Die Vertreter mit wenig gespannten polycyclischen Ringsystemen, also mit längeren Brücken zwischen den Brückenköpfen, sind thermisch wenig stabil, die mit hochgespannten kleinen polycyclischen Gerüsten dagegen vergleichsweise sehr stabil. Was aber ist die Ursache dieses Zusammenhangs zwischen der Ringspannung und der Reaktivität bei der Bildung von Brückenkopf-Radikalen aus den Perestern?

Am nächstliegenden wäre die Deutung, daß die Spannung im Zuge der Peresterfragmentierung bei denjenigen Brückenkopf-Perestern am stärksten zunimmt, die von vorneherein schon am stärksten gespannt sind. Es ist allerdings fraglich und bisher experimentell nicht unabhängig zu prüfen, wie die Spannung polycyclischer Systeme ansteigt, wenn ein Substituent am Brückenkopf unter Radikalbildung abgespalten wird. Die ebene Geometrie von Radikalen ist nach unserer Kenntnis energetisch nur wenig vor der pyramidalen bevorzugt^{3a, 4f)}. Kraftfeldmethoden zur Berechnung von Spannungsenthalpien der Radikale sind leider noch nicht verfügbar⁴²⁾. Gegen diese Interpretation spricht die Feststellung, daß der Einfluß der Ringgröße auf die thermische Stabilität der Perester von vergleichbarer Größe ist, wie es früher bei der Thermolyse polycyclischer *trans*-Azoverbindungen festgestellt wurde, obwohl eine Reihe experimenteller Ergeb-



nisse darauf hinweist, daß diese Thermolysereaktion über einen späten, d. h. den Radikalen ähnlichen Übergangszustand verläuft. Die Änderung der Ringspannung und damit der kinetische Effekt sollte im Aktivierungsprozeß der Azoalkanthermolyse daher viel stärker sein als bei der Peresterthermolyse, da die C_α -CO-Bindung in diesem Prozeß nur verzögert gedehnt wird.

Die Ursache der in Tab. 1 festgestellten Reaktivitätsfolge könnte auch in der unterschiedlichen Vorderseitenspannung (Front strain) zwischen polycyclischem Ringsystem und der *tert*-Butylperoxycarbonylgruppe liegen, die im Rahmen der Fragmentierung nachläßt. Auf diese Weise wurde früher die unterschiedliche thermische Stabilität stark verzweigter Peroxycarbonsäure-*tert*-butylester interpretiert¹⁾. In Abb. 1 werden daher die Zerfallskonstanten der Perester logarithmisch gegen die von *Beckhaus* abgeleiteten sterischen Substituentenkonstanten $\mathcal{V}_f^{(6)}$ (s. Tab. 1) aufgetragen, die den mit der EFF-Methode berechneten Enthalpieunterschied zwischen $R-C(CH_3)_3$ und $R-CH_3$ ausdrücken.

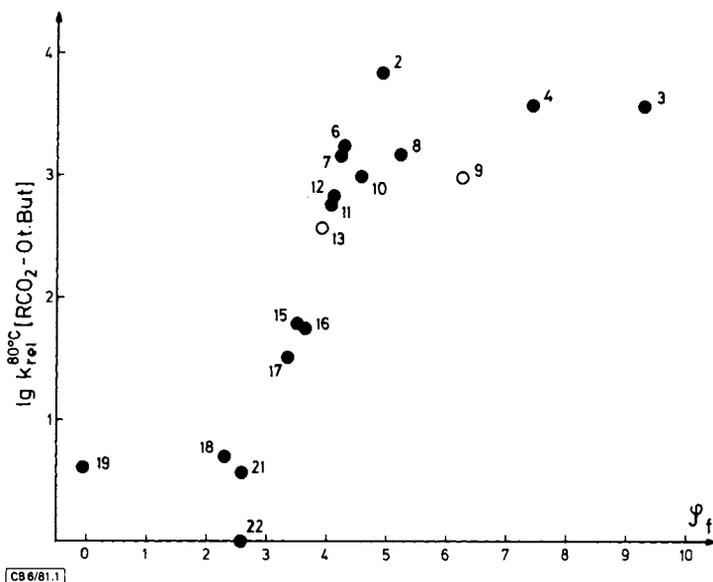


Abb. 1. Auftragung der Thermolysekonstanten $\log k_{rel}$ der Perester bei 80°C aus Tab. 1 gegen die sterischen Konstanten $\mathcal{V}_f^{(6)}$

Abb. 1 zeigt, daß dabei jedoch nur der Trend einer Beziehung, aber keine glatte Korrelation feststellbar ist. Während der Pivalinsäureperester **13** dem Trend folgt, weichen vor allem der Triethylperessigsäureester **9** und der *trans*-Decalin-9-peroxycarbonsäureester **3** ab. Dies sind aber gerade die Verbindungen mit den größten \mathcal{V}_f -Werten. Den Einfluß der Vorderseitenspannung auf die Peresterstabilität erkennt man daher am besten aus einer der Verbindungen **13**, **9** und **3** in Abb. 1 verbindenden Geraden. Wie bereits früher festgestellt¹⁾, ist der Einfluß vergleichsweise gering, weit schwächer als der festgestellte Brückenkopfeffekt. Das Abweichen des Homocubanperoxycarbonsäureesters **19** vom Trend in Abb. 1 belegt ebenfalls, daß eine \mathcal{V}_f -Korrelation als Erklärung nicht ausreicht. Allerdings könnte bei den Perestern **18**–**22** der Übergang zum zweistufigen Peresterzerfall bereits fast erreicht werden, dessen Geschwindigkeit weniger von der Natur des Restes R beeinflußt werden sollte. Für die Perester **1**, **5**, **14** wurde auf die Berechnung der \mathcal{V}_f -Werte der Ringsysteme verzichtet, weil Cyclopropylreste bei der Behandlung durch Kraftfeldrechnungen eine Sonderstellung einnehmen⁴²⁾.

Schließlich stellt man fest, daß die bereits früher^{4b-f, 17)} gefundene logarithmische lineare Korrelation zwischen den Thermolysekonstanten der Brückenkopf-Peroxy-carbonsäureester und den Solvolyskonstanten der entsprechenden Brückenkopfbromide (s. Tab. 1) auch für einen Teil der erstmals in dieser Arbeit dargestellten Perester gilt (s. Abb. 2). Die Interpretation dieser Beziehung wird durch die Feststellung, daß einige Brückenkopfsysteme davon abweichen, erleichtert. Diejenigen Bromide, die Cyclopropylcarbinyl- oder Cyclobutylstruktur (**1**, **5**, **14**, **18**) besitzen, solvolysieren schneller als es der Korrelationsgeraden in Abb. 2 entspricht.

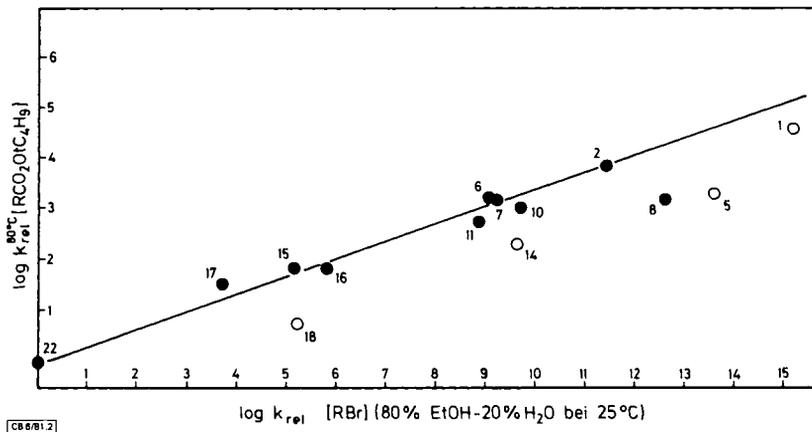


Abb. 2. Korrelation der Thermolysekonstanten der Perester bei 80°C aus Tab. 1 mit den Solvolyskonstanten der entsprechenden Brückenkopfbromide RBr in Ethanol/Wasser (80:20) bei 25°C (s. Tab. 1)

Die Verbindungen **19** und **20** wurden dabei wegen der fehlenden Solvolyskonstanten ausgespart. Es ist seit den Arbeiten von *Roberts* und *Winstein* bekannt, daß die Carbenium-Ionen-Bildung aus Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylestern anchimer beschleunigt ist⁴³⁾. Dies gilt bekanntlich auch für polycyclische Brückenkopf-Halogenide²¹⁾. Es liegt nahe, Abb. 2 daher durch das Auftreten von Partialladungen im Übergangszustand der Peresterthermolyse zu deuten, die aber offenbar nicht genügend Carbeniumcharakter beinhalten, um die bekannte Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Cyclobutyl-Stabilisierung^{43,21)} auszulösen. Die Steigung 0.3 der Korrelation in Abb. 2 belegt, daß im Übergangszustand der Peresterthermolyse nur Partialladungen auftreten können. Dieser Interpretationsvorschlag wird durch die nach der Korrelation in Abb. 2 ebenfalls zu schnell ablaufende Solvolyse des Bicyclo[3.3.2]decylbromids erhärtet (Punkt **8** in Abb. 2). Dessen Solvolyse erfolgt vermutlich mit sterischer Beschleunigung, wie es von *Parker et al.*⁴⁴⁾ für Bicyclo[3.3.3]undecylhalogenide vorgeschlagen worden ist. Nach Kraftfeldrechnungen ist in den „großen“ bicyclischen Ringsystemen die Überführung des Brückenkopfes vom tetrakoordinierten in den einplanierten dreibindigen Zustand mit Nachlassen an Spannung verbunden, was zur Beschleunigung der Solvolyse beiträgt. Nach unseren Vorstellungen ist dieser Effekt bei der Peresterfragmentierung kaum zu erwarten, weil die C_α-CO-Bindung im Übergangszustand dieser

Reaktion erst wenig gedehnt ist. In Übereinstimmung damit benimmt sich das Bicyclo-[3.3.2]-System bei der Korrelation der Thermolysekonstanten der Brückenkopfazoverbindungen – einer Reaktion mit spätem Übergangszustand – mit den Solvolysekonstanten der Brückenkopfbromide normal^{4a)}.

Nach dieser Analyse bietet der bekannte polare Effekt oder eine Variante dessen im Rahmen der Grenzorbitaltheorie⁴⁵⁾ die einfachste Interpretation der in Tab. 1 zusammengefaßten Thermolysekonstanten der Brückenkopf-Peroxycarbonsäureester. Es zeigt sich, daß die Interpretation der Brückenkopfreaktivität mit äußerster Vorsicht vorzunehmen ist, weil verschiedene an sich unabhängige Eigenschaften gleichsinnig durch die geometrischen Strukturgegebenheiten an Brückenköpfen polycyclischer Ringsysteme beeinflusst werden, ohne daß diese Eigenschaften direkt voneinander abhängig wären. So zeigt Abb. 3 eine gute Korrelation zwischen den $\log k$ -Werten der Brückenkopf-Peresterthermolyse und der nach *v. R. Schleyer* berechneten Änderung der Spannungsenthalpie der entsprechenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe RH beim Übergang zu den Brückenkopf-Carbenium-Ionen R^+ ¹⁷⁾.

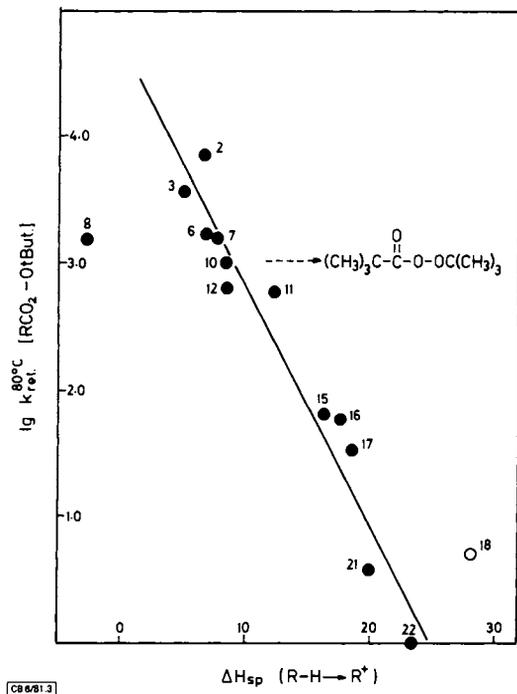


Abb. 3. Korrelation der Thermolysekonstanten der Perester bei 80°C aus Tab. 1 mit der nach *v. R. Schleyer*¹⁷⁾ berechneten Änderung der Spannungsenthalpie ΔH_{sp} bei der Hydridabspaltung von entsprechenden Brückenkopfpositionen (s. Tab. 1). Es gilt $\log k_{rel} = 4.64 (\pm 0.21) - 0.18 (\pm 0.02) \Delta H_{sp}$ (ohne Punkt 8)

Das Abweichen der Systeme 8 und 18 von dieser Korrelation weist wieder darauf hin, daß die Zunahme an Spannungsenthalpie nicht die primär den Peresterzerfall beeinflussende Ursache ist. Parallel mit der Verkleinerung der Brücken in polycyclischen

Ringsystemen ändert sich nicht nur die Spannung, sondern auch die Hybridisierung des an der Brückenkopf C–H-Bindung beteiligten sp^3 -Orbitals und damit das Energieniveau einer Partialladung am Brückenkopf⁴¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. A. de Meijere und Herrn Dr. U. Schallner für die Bereitstellung der Trishomobullvalen- und der Trishomobarrelen-carbonsäuren sowie Herrn Dr. H.-D. Beckhaus und Frau J. Geiselmann für die Berechnung der ρ -Konstanten und der ΔH_{sp} -Werte in Tab. 1.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer IR 5 A (Beckman), PE 421 und PE 457 (Perkin-Elmer). – ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer T 60, A 56/60, HA 100 und HR-220 (Varian). – Massenspektren: SM 1 B und CH 4 (Varian). – Gaschromatographie: Fraktometer F 20 B und F 21 mit FID (Perkin-Elmer) und Integrator 6300-Autolab; Thermostaten NB 22 (Haake) und NB 15/12 (Lauda). – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi), unkorrigiert.

Darstellung der Carbonsäuren R–CO₂H

Die Carbonsäuren werden durch die Formelnummern **1a**–**23a** bezeichnet, wobei R die gleiche Bedeutung hat wie in **1**–**23**. (*R,S*)-Trishomobullvalen-1-carbonsäure (**1a**) und (*R,S*)-Trishomobarrelen-1-carbonsäure (**5a**) wurden von Prof. A. de Meijere zur Verfügung gestellt. Folgende Carbonsäuren wurden nach Lit.-Vorschriften dargestellt: Homoadamantan-3-carbonsäure⁴⁶⁾ (**2a**), Bicyclo[3.2.2]nonan-1-carbonsäure⁴⁷⁾ (**6a**), Homoadamantan-1-carbonsäure⁴⁶⁾ (**7a**), Bicy-

Tab. 5. Ausb. und Physikalische Daten der Carbonsäurechloride RCOCl

-carbonylchlorid	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	IR (Film) cm ⁻¹
Hexacyclo[4.4.3.0 ^{2,4} .0 ^{5,7} .0 ^{8,10} .0 ^{11,13}]- tridecan-1- (1b)	95	150–170/0.4 ^{a)}	1785
Tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}]undecan-3- (2b)	92	96–100/0.2	1775
Pentacyclo[3.3.3.0 ^{2,4} .0 ^{6,8} .0 ^{9,11}]- undecan-1- (5b)	89	75/1.5 ^{a)}	1790
Bicyclo[3.2.2]nonan-1- (6b)	74	93–94/0.7 ^{a)}	1780
Tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}]undecan-1- (7b)	75	95–99/0.7 ^{a)}	1780
Bicyclo[3.3.2]decen-1- (8b)	84	87/0.8	1760
Bicyclo[3.3.1]nonan-1- (10b) ⁵⁹⁾	70	110–114/11	1790
Bicyclo[4.2.1]nonan-1- (12b)	91	68–69/0.1	1790
Tricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]nonan-1- (14b)	72	92–93/1.2	1785
Tricyclo[4.4.0.0 ^{3,8}]decen-1- (16b)	89	75/0.1	–
Bicyclo[3.2.1]octan-1- (17b)	92	120/21	–
5,5-Dimethylbicyclo[2.1.1]-hexan-1- (18b)	59	54–58/2 ^{b)}	1780
Pentacyclo[4.3.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]- nonan-2- (19b)	79	70–73/0.3	1778
Octahydro-2,5-methanopentalen-3a- (21b)	52	56–58/0.2	1780

^{a)} Badtemperatur. – ^{b)} Schmp. 29.0–30.5 °C.

Tab. 6. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Peroxycarbonsäureester. Systematische Namen wie in Tab. 5, jedoch -peroxycarbonsäure-*tert*-butylester statt -carbonylchlorid

Nr.	Ausb. %	n_D^{20}	IR cm^{-1}	Summenformel (Molmasse)		C	H	Molekülpeak ^{a)}
1	33	—	1765 ^{b)}	—		c)	c)	—
2	32	1.5098	1755 ^{b)}	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ (266.4)	Ber. 72.14 Gef. 71.99	9.84 9.85	d)	
5	71	39.5 – 41 ^{e)}	1764 ^{f)}	C ₁₆ H ₂₂ O ₃ (262.3)	Ber. 73.25 Gef. 73.09	8.45 8.56	262	
6	34	1.4773	1758 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 Gef. 70.05	10.07 10.22	240	
7	32	1.5098	1755 ^{b)}	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ (266.4)	Ber. 72.14 Gef. 71.96	9.84 9.70	266	
8	24	1.4777	1755 ^{b)}	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ (254.4)	Ber. 70.83 Gef. 70.89	10.30 10.27	d)	
10	44	1.4761	1756 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 Gef. 69.90	10.07 10.28	d)	
12	17	—	1765 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 Gef. 68.84	10.07 10.30	—	
14	32	1.4840	1763 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₂ O ₃ (238.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.15	9.31 9.40	d)	
16	83	1.4895	1760 ^{b)}	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ (252.3)	Ber. 71.39 Gef. 71.76	9.59 9.47	—	
17	76	1.4707	1761 ^{b)}	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (216.3)	Ber. 68.99 Gef. 68.72	9.80 9.74	—	
18	45	1.4671	1760 ^{b)}	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (226.3)	Ber. 68.99 Gef. 68.77	9.80 9.79	d)	
19	70	30 – 31 ^{e)}	1756 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	Ber. 71.77 Gef. 71.76	7.74 7.80	—	
21	52	1.5183	1765 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₂ O ₃ (238.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.35	9.31 9.32	238	

a) Massenspektroskopisch bestimmt. — b) Film. — c) Verbindung zu instabil zur Durchführung einer Elementaranalyse. — d) Kein Massenpeak feststellbar im MS. — e) Schmp., °C. — f) In CH₂Cl₂. — g) In CCl₄.

clo[3.3.2]decan-1-carbonsäure⁴⁷⁾ (**8a**), Bicyclo[3.3.1]nonan-1-carbonsäure⁴⁸⁾ (**10a**), Bicyclo[4.2.1]nonan-1-carbonsäure⁴⁹⁾ (**12a**), (1*R*,*S*)-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-1-carbonsäure⁵⁰⁾ (**14a**), Twistan-1-carbonsäure⁵¹⁾ (**16a**), Bicyclo[3.2.1]octan-1-carbonsäure⁵²⁾ (**17a**), 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäure⁵³⁾ (**18a**), Homocuban-1-carbonsäure (Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan-2-carbonsäure)⁵⁴⁾ (**19a**), Noradamantan-3-carbonsäure⁵⁵⁾ (**21a**).

Darstellung der Carbonsäurechloride RCOCl: Die Carbonsäurechloride werden durch die Formelnummern **1b** – **23b** bezeichnet mit R wie in **1** – **23**. Thionylchlorid wurde über Chinolin destilliert⁵⁶⁾, Sdp. 79 °C (Lit.⁵⁶⁾ 79 °C). DMF wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol⁵⁷⁾, anschließende 2stdg. Einwirkung von CaH₂ und Destillation gereinigt. Sdp. 152 – 153 °C (Lit.⁵⁷⁾ 153.0 °C), n_D^{20} 1.4265 (Lit.⁵⁷⁾ 1.4269).

100 mmol Carbonsäure wurden mit 100 ml SOCl₂ 25 h bei 25 °C unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Dann wurde mit 0.2 ml DMF versetzt und 2 h gekocht. SOCl₂ wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde zweimal mit absol. Benzol versetzt und erneut i. Vak. ein-

geengt. Die IR-Probe zeigte vollständigen Umsatz an. Anschließend erfolgte Destillation in einer kleinen Silbermantelkolonne oder bei kleinen Ansätzen im Kugelrohr. Aus sämtlichen Säurechloriden wurde im Kleinansatz der Methylester hergestellt, der gaschromatographisch stets einheitlich war. Außerdem wurden Anilide hergestellt, deren Elementaranalysen den Erwartungen entsprachen⁵⁸⁾. Die Ausbeuten und physikalischen Daten finden sich in Tab. 5.

Darstellung der Peroxycarbonsäure-tert-butylester R - CO₂OtBu: Wie üblich⁶⁰⁾ wurde 1 Moläquiv. Säurechlorid mit 1.5 Moläquiv. wasserfreiem *tert*-Butylhydroperoxid (99% rein laut jodometrischer Analyse) und 1.5 Moläquiv. wasserfreiem Pyridin in absol. Methylenchlorid (≈ 0.25 M) bei -5°C umgesetzt. Der Umsatz wurde IR-spektroskopisch verfolgt und unter Umständen durch weiteres Zufügen von Hydroperoxid erhöht. Zur Aufarbeitung wurde bei 0°C neutral gewaschen und das CH_2Cl_2 i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in CH_2Cl_2 bei -10°C an Al_2O_3 neutral, Aktivität I (Mackerey und Nagel) mit leichtem Unterdruck (150 Torr) chromatographiert, bis aller Perester eluiert war (IR-Kontrolle). Die Ausbeuten, Analysen und physikalischen Eigenschaften finden sich in Tab. 6, die detaillierten NMR- und teilweise Massenspektren in Lit.^{48b)}.

Produktanalysen: Die CO_2 -Bestimmungen wurden gravimetrisch ausgeführt, wie früher beschrieben⁶¹⁾, die Ergebnisse finden sich in Tab. 2 und Lit.^{48b)}. Für die Bestimmung der weiteren Thermolyseprodukte wurden ca. 50 mg Peroxycarbonsäureester in 2.0 ml Ethylbenzol unter N_2 in kleinen Ampullen gelöst und die Lösungen durch Evakuieren und Begasen mit Reinst-Stickstoff von restlichen Spuren O_2 befreit. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden 10 Halbwertszeiten thermolysiert und anschließend auf einer 15proz. SE 30 Säule von 2 m Länge mit Temperaturprogramm ($30 - 250^\circ\text{C}$) mit $4^\circ\text{C}/\text{min}$ Aufheizzeit analysiert. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleichsproben und GC-MS-Kopplungsexperimente⁶²⁾. Die qualitativen Analysen wurden mit innerem Standard und Mehrfachbestimmung durchgeführt. Für *tert*-Butylalkohol, Aceton und 2,3-Diphenylbutan wurde der Flächenfaktor bestimmt, für die anderen Verbindungen wurde der Flächenfaktor 1 angenommen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

¹⁸O-Äquilibrierungsversuche

a) *Darstellung der N-Benzylcarboxamide als Vergleichsproben:* Zu 3.0 mmol Carbonsäurechlorid in 10 ml absol. Dioxan wurden unter Rühren 18 mmol frisch dest. Benzylamin (Sdp. $122^\circ\text{C}/13$ Torr) in 10 ml absol. Dioxan getropft. Nach 2 h Rühren bei 25°C wurde auf 50 ml Eiswasser gegossen, mit HCl angesäuert, abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umgelöst.

N-Benzyl-1-norbornancarboxamid: Schmp. 114°C , Ausb. 81%. – IR (KBr): 3320, 3360, 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.21 H 8.07 N 6.06

N-Benzylbicyclo[2.2.2]octan-1-carboxamid: Schmp. 152°C , Ausb. 56%. – IR (KBr): 3320, 3360, 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$ (243.3) Ber. C 78.97 H 8.70 N 5.76 Gef. C 78.78 H 8.51 N 5.99

b) *Darstellung der ¹⁸O-markierten Peroxycarbonsäure-tert-butylester:* 6.7 mmol Säurechlorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu 20 mmol absol. Pyridin gegeben. Unter Rühren wurde mit 7 mmol H_2^{18}O (10proz. der Fa. Petrochem. Ltd. U. K. bzw. 62.5proz. der Fa. Biorad Laboratories, Richmond, Calif. USA) versetzt. Nach 2stdg. Rühren gab man 60 ml wasserfreien Petrolether ($80 - 100^\circ\text{C}$) zu und fällte das Pyridin durch 1stdg. Einleiten eines kräftigen Stroms trockenen Chlorwasserstoffs als Hydrochlorid aus. Überschüssiger Chlorwasserstoff wurde dann im N_2 -Strom vertrieben. Die abgetrennte Petroletherphase wurde i. Vak. eingeeengt, wobei die Carbonsäure als farbloser Feststoff anfiel. Sie wurde unter Feuchtigkeitsausschluß gelagert.

[¹⁸O]-1-Norbornancarbonsäure: Schmp. 147°C (Lit.⁶³⁾ 143°), Ausb. 94%.

Tab. 7. Kinetik der Thermolyse der Perester $\text{RCO}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ in Ethylbenzol

Nr.	T [°C]	$10^3 k_1$ [s^{-1}]	σ^a [%]	ΔH^\ddagger [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]	ΔS^\ddagger [Clausius]
1	49.9	1.23	1.3	22.9 ± 0.5	-1.1 ± 1.5
1	60.8 ^{b)}	4.22	4.9		
1	69.5	10.0	3.4		
2	80.0	4.62	1.8		
2	80.0 ^{b)}	5.05	1.5		
2	80.0	4.80	2.3		
5	63.0 ^{b)}	0.153	2.2	29.7 ± 0.2	11.9 ± 0.7
5	69.5	0.357	1.2		
5	80.0	1.36	2.3		
6	68.6	0.232	4.1	27.3 ± 0.3	4.6 ± 0.8
6	68.8	0.333	4.1		
6	80.0	1.19	4.1		
6	80.0 ^{b)}	1.11	4.4		
6	80.0	1.25	4.7		
6	87.9	2.89	4.2		
7	80.0	1.12	1.5		
7	80.0 ^{b)}	1.11	3.1		
7	80.0	1.12	1.3		
8	80.0	1.08	2.2		
8	80.0 ^{b)}	1.00	2.6		
8	80.0	1.05	3.1		
10	70.0	0.216	2.7	26.8 ± 0.9	2.4 ± 2.6
10	70.0	0.222	3.8		
10	70.0 ^{b)}	0.237	2.5		
10	80.0	0.716	0.9		
10	80.0	0.690	2.3		
12	80.0	0.428	0.6		
14	80.0	0.130	3.7	30.9 ± 0.7	10.7 ± 1.8
14	80.0	0.134	1.8		
14	80.0	0.135	3.7		
14	90.0	0.510	3.0		
14	100.0	1.45	2.2		
14	100.0	1.49	2.0		
14	100.0 ^{b)}	1.68	5.9		
18	101.0	0.143	5.9	31.1 ± 0.4	4.3 ± 1.1
18	119.6 ^{b)}	0.387	3.7		
18	130.2	1.16	5.9		
21	100.0	0.039	2.8	32.7 ± 0.9	8.4 ± 2.2
21	110.0	0.113	3.1		
21	120.0	0.362	2.1		
21	120.0 ^{b)}	0.346	4.2		
21	130.0	1.13	2.1		

a) Standardabweichung σ in %. – b) Äquimolarer Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol.

[¹⁸O]Bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure: Schmp. 139°C (Lit. ⁶⁴) 140–141°C), Ausb. 81%.

Die ¹⁸O-markierten Carbonsäurechloride wurden nach den für die unmarkierten Verbindungen beschriebenen Verfahren dargestellt, wobei generell streng auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet wurde. Die Perestersynthesen wurden wie oben beschrieben vorgenommen.

c) Durchführung der Äquilibrationsversuche: Zur Feststellung des ¹⁸O-Gehaltes wurden 0.25 mmol der frisch hergestellten Perester der 1-Norbornan- bzw. Bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure

Tab. 8. Einfluß der Solvensviskosität auf die Zerfallskonstanten der Perester
R-CO₂-O-C(CH₃)₃^{a)}

Perester	T [°C]	Solvens ^{b)}	10 ⁴ k ₁ [s ⁻¹]	σ ^{c)} [%]
R = CH ₃	130.0	Nujol	4.54	1.9
		C ₈	4.21	2.7
		C ₁₀	4.99	3.4
		C ₁₂	4.23	2.7
		C ₁₄	4.01	3.6
		C ₁₆	5.46	1.7
		15	100.0	Nujol
C ₈	3.61			1.0
C ₁₀	3.10			2.0
C ₁₂	3.53			3.9
C ₁₄	3.61			3.9
C ₁₆	3.32			0.9
22	130.0			Nujol
		C ₈	3.25	2.5
		C ₁₀	3.52	1.9
		C ₁₂	3.67	2.0
		C ₁₄	3.82	2.2
		C ₁₆	3.60	1.7
		22	80.0	C ₈
C ₁₀	9.55 ^{d)}			0.5
C ₁₂	9.13 ^{d)}			1.2
C ₁₄	9.09 ^{d)}			1.2
C ₁₆	8.92 ^{d)}			2.9

^{a)} c = 4 · 10⁻² an Perester unter Zusatz von 8 · 10⁻² mol/l 2,6-Di-*tert*-butylphenol. -
^{b)} C₈-C₁₆ = n-Octan bis n-Hexadecan. - ^{c)} Standardabweichung σ in %. - ^{d)} 10⁷ k₁-Werte.

mit 0.75 mmol Benzylamin unter Schütteln 1 h auf 80°C erwärmt. Die noch warme Reaktionslösung wurde dann mit einer ausgezogenen Pasteur-Pipette in 5 ml eiskalte 2 N HCl eingetragen. Der farblose Niederschlag wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 85 - 97% Rohprodukt und 30 - 70% Reinprodukt; die Schmelzpunkte stimmten mit denen der Vergleichsproben (s. o.) überein.

Je 500 mg der beiden ¹⁸O-markierten Peroxycarbonsäure-*tert*-butylester wurden in 25 ml n-Octan in einem kleinen Bombenrohr unter N₂ eine Halbwertszeit auf 80°C erwärmt (10.1 d für [¹⁸O]-22 und 3.8 h für [¹⁸O]-15). Anschließend wurde das Solvens bei 40°C i. Vak. abgezogen und der zurückgewonnene Perester, wie oben beschrieben, in das *N*-Benzylcarboxamid übergeführt.

Zur Ermittlung des Verhältnisses ¹⁸O/¹⁶O im *N*-Benzylcarboxamid diente das Intensitätsverhältnis der Molekülpeaks M⁺2/M. Auf die Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung mit den von *Beynon* beschriebenen Gleichungen⁶⁵⁾ wurde verzichtet, weil ¹⁶O im natürlichen Isotopengemisch zu 99.8% vorliegt. Sämtliche Bestimmungen wurden mehrfach reproduziert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

Kinetische Messungen: Die kinetischen Messungen wurden wie früher beschrieben mit der Ampullentechnik unter N₂ und durch IR-spektroskopische Verfolgung der Intensität der Carbonylbande durchgeführt^{1,66)}. Als Solvens diente im allgemeinen Ethylbenzol, zu einzelnen Messungen wurde als Inhibitor 2,6-Di-*tert*-butylphenol zur Prüfung auf induzierten Zerfall zugesetzt. Die Auswertung der Messungen erfolgte graphisch und mit Rechenprogramm incl. Fehlerrechnung^{48b,67)}. Die Ergebnisse der Einzelversuche finden sich in Tab. 7 und 8.

- 1) XIII. Mitteil.: *W. Duismann* und *C. Rüchardt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1834.
- 2) *P. D. Bartlett* und *L. H. Knox*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3184 (1939).
- 3) Neuere Übersichten: ^{3a)} *R. C. Fort* und *P. v. R. Schleyer*, *Adv. Alicyclic Chem.* **I**, 283 (1966).
– ^{3b)} *R. C. Fort* in *Carbocation Ions* (Herausg. *G. Olah* und *P. v. R. Schleyer*), 1. Aufl., Bd. IV, S. 1783, *J. Wiley-Interscience*, New York 1973.
- 4) Neuere Übersichten und Lit.: ^{4a)} *V. Golzke*, *F. Groeger*, *A. Oberlinner* und *C. Rüchardt*, *Nouv. J. Chem.* **2**, 169 (1978). – ^{4b)} *C. Rüchardt*, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970). – ^{4c)} *C. Rüchardt*, *H.-D. Beckhaus*, *J. Bonnekessel*, *H. Böck*, *E. Dempewolf*, *F. A. Groeger*, *V. Golzke*, *G. Hamprecht*, *K. Herwig*, *J. Hinz*, *P. Lorenz*, *I. Mayer-Ruthardt*, *J. Müller*, *A. Oberlinner* und *E. Schacht*, *Structure Reactivity-Relationships in the Chemistry of Aliphatic Free Radicals*, XXIII International Congress of Pure and Appl. Chemistry, Vol. 4, p. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971. – ^{4d)} *C. Rüchardt*, *Mechanismen radikalischer Reaktionen*. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471. Westdeutscher Verlag Opladen 1975 – russische Übersetzung in *Uspekhi Khim.* XLVII, 2014 (1978). – ^{4e)} *C. Rüchardt*, *Zh. Vses. Khim. Obshest.* **24**, 121 (1979) [*Chem. Abstr.* **91**, 4705 k (1979)]. – ^{4f)} *C. Rüchardt*, *Top. Curr. Chem.* **88**, 1 (1980). – ^{4g)} *R. C. Fort* und *J. Hiiti*, *J. Org. Chem.* **42**, 3969 (1977).
- 5) ^{5a)} *K. Herwig* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **105**, 363 (1972). – ^{5b)} *K. Herwig*, *P. Lorenz* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **108**, 1421 (1975). – ^{5c)} *B. Giese* und *J. Stellmach*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 857; *Chem. Ber.* **113**, 3294 (1980).
- 6) *H.-D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **90**, 633 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 593 (1978).
- 7) 1-Adamantyl: *P. J. Krusic*, *T. A. Rettig* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 995 (1972); *S. P. Mishra* und *M. C. R. Symons*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2267; *Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl*: *L. Bonazzola* und *R. Marz*, *Mol. Phys.* **19**, 405 (1970). 1-Norbornyl-, *Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl*- und *Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl*:- *T. Kawamura*, *M. Matsunaya* und *T. Yonezawa*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3234 (1975); *D. E. Wood*, *W. F. Bailey*, *K. B. Wiberg* und *W. E. Pratt*, ebenda **99**, 268 (1977). *T. Kawamura*, *M. Matsunaya* und *T. Yonezawa*, ebenda **100**, 92 (1978).
- 8) *S. z. B. E. C. Kooyman* und *G. C. Vegter*, *Tetrahedron* **1958**, 382; *A. F. Bickel*, *J. Knotnerus*, *E. C. Kooyman* und *G. C. Vegter*, ebenda **1960**, 230; *I. Tabushi*, *J. Hamuro* und *R. Oda*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7127 (1967); *C. V. Smith* und *W. E. Billups*, ebenda **96**, 4307 (1974).
- 9) *C. Rüchardt* und *R. Pantke*, *Chem. Ber.* **106**, 2542 (1973).
- 10) *R. A. Firestone*, *J. Org. Chem.* **45**, 3604 (1980).
- 11) *S. F. Nelsen* und *E. F. Travecedo*, *J. Org. Chem.* **34**, 3651 (1969).
- 12) *L. B. Humphrey*, *B. Hodgson* und *R. E. Pincock*, *Can. J. Chem.* **46**, 3099 (1968).
- 13) *J. P. Lorand*, *C. D. Chodroff* und *R. W. Wallace*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5266 (1968).
- 14) *R. C. Fort* und *R. E. Franklin*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5267 (1968).
- 15) *T. Y. Luh* und *L. M. Stock*, *J. Org. Chem.* **43**, 3271 (1978).
- 16) *C. Rüchardt*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **6**, 251 (1966).
- 17) *R. C. Bingham* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3189 (1971).
- 18) *B. Andersen*, *O. Schallner* und *A. de Meijere*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3521 (1975), und Privatmitteilung von *A. de Meijere*.
- 19) *A. H. Fainberg* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2770 (1956).
- 20) *P. D. Bartlett*, *R. E. Pincock*, *J. H. Rolston*, *W. G. Schindel* und *L. A. Singer*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2590 (1965).
- 21) *A. de Meijere*, *O. Schallner*, *C. Weitemeyer* und *W. Spielmann*, *Chem. Ber.* **112**, 908 (1979).
- 22) *F. N. Stepanov* und *S. S. Guts*, *Zh. Org. Khim.* **4**, 1933 (1968) [*Chem. Abstr.* **70**, 28456 (1969)].
- 23) *P. v. R. Schleyer*, *P. R. Isele* und *R. C. Bingham*, *J. Org. Chem.* **33**, 1239 (1968).
- 24) *D. J. Raber*, *R. C. Bingham*, *J. M. Harris*, *J. L. Fry* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5977 (1970).
- 25) *R. C. Fort* und *P. v. R. Schleyer*, *Adv. Alicyclic Chem.* **I**, 300 (1966).
- 26) *C. A. Grob*, *K. Kostka* und *F. Kuhnen*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 608 (1970); *P. Brenneisen*, *C. A. Grob*, *R. A. Jackson* und *M. Ohta*, ebenda **48**, 146 (1965).
- 27) *R. C. Bingham*, *P. v. R. Schleyer*, *Y. Lambert* und *P. Deslongchamps*, *Can. J. Chem.* **48**, 3739 (1970).
- 28) *K. B. Wiberg* und *B. R. Lowry*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3188 (1963).
- 29) *A. H. Fainberg* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2770 (1956).
- 30) *G. A. Razuwajew*, *L. S. Boguslavskaya*, *V. S. Etlis* und *G. V. Brovkina*, *Tetrahedron* **25**, 4925 (1969).
- 31) *P. D. Bartlett* und *R. R. Hiatt*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1398 (1958).

- 32) S. hierzu *T. G. Traylor, A. Sieber, H. Kiefer* und *H. Clynton*, Intra-Sci. Chem. Rep. **3**, 289 (1969).
- 33) *T. Koenig* in *Free Radicals* (Herausg. *J. K. Kochi*), 1. Aufl., S. 113, J. Wiley-Interscience, New York 1973; *T. Koenig* und *J. Owens*, J. Org. Chem. **39**, 3153 (1974).
- 34) *W. A. Pryor* und *K. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5403 (1970); *T. Koenig* und *J. M. Owens*, ebenda **95**, 8484 (1973).
- 35) *R. C. Neuman*, Acc. Chem. Res. **5**, 381 (1972).
- 36) *A. R. Lepley* und *G. L. Closs*, Chemically Induced Magnetic Polarisation, 1. Aufl., J. Wiley, New York 1973.
- 36a) Wir danken Herrn Dr. *H. Langhals* für die Ausführung dieser Versuche.
- 37) 37a) *T. Koenig* und *M. Deinzer*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7014 (1968). – 37b) *T. Koenig, M. Deinzer* und *J. A. Hoobler*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 938 (1971). – 37c) S. aber auch *M. J. Goldstein* und *H. A. Judson*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4121 (1970). – 37d) *C. Rüdhardt, P. Lorenz* und *E. Schacht*, Chem. Ber. **104**, 3429 (1971).
- 38) Privatmitteilung von Prof. Dr. *H. Fischer*, Zürich.
- 39) S. aber *S. V. Rykov* und *A. L. Buchachenko*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **185**, 870 (1968).
- 40) 40a) *J. P. Engstrom* und *J. C. DuBose*, J. Org. Chem. **38**, 3817 (1973). – 40b) *R. A. Wolf, M. J. Migliore, P. H. Fuery, P. R. Gagnier, I. C. Sabeta* und *R. J. Trocino*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7967 (1978).
- 41) *P. Lorenz, C. Rüdhardt* und *E. Schacht*, Chem. Ber. **104**, 3429 (1971).
- 42) S. z. B. *N. L. Allinger*, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).
- 43) *K. B. Wiberg, B. A. Hess* und *A. J. Ashe* in *Carbonium Ions* (*G. Olah* und *P. v. R. Schleyer* Herausg.), Bd. III, S. 1295, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 44) *W. Parker, R. L. Trauter, C. I. F. Watt, L. W. K. Chang* und *P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7121 (1974).
- 45) *J. Fleming*, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 46) *H. Langhals* und *C. Rüdhardt*, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).
- 47) *V. Golzke, H. Langhals* und *C. Rüdhardt*, Synthesis **1977**, 675.
- 48) 48a) *J. R. Wiseman* und *W. A. Pletcher*, J. Org. Chem. **35**, 3164 (1970). – 48b) Dissertation *V. Golzke*, Univ. Freiburg 1976, S. 367.
- 49) *J. R. Wiseman, H. F. Chan* und *C. J. Aholg*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2812 (1969), und Lit. 48b), S. 366.
- 50) *V. Golzke* und *C. Rüdhardt*, Chem. Ber. **110**, 3464 (1977).
- 51) *A. Belanger, Y. Lambert* und *P. Deslonchamps*, Can. J. Chem. **47**, 795 (1969).
- 52) 52a) *A. W. Chow, D. R. Jakas* und *J. R. E. Hoover*, Tetrahedron Lett. **1966**, 5427. – 52b) Dissertation *K. E. Herwig*, Univ. Münster 1971, S. 83.
- 53) *W. C. Fong, R. Thomas* und *K. V. Scherer*, Tetrahedron Lett. **1971**, 3789; *J. V. Paukstelis* und *B. W. Macharia*, J. Org. Chem. **38**, 646 (1973), und Lit. 3b), S. 269.
- 54) *G. L. Dunn, V. J. Dipasquo* und *J. R. E. Hoover*, J. Org. Chem. **33**, 1454 (1968); *L. A. Paquette* und *J. S. Ward*, ebenda **37**, 3569 (1972).
- 55) *R. M. Black* und *G. B. Gill*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 972, und Lit. 3b), S. 267.
- 56) Organikum, 6. Aufl., S. 634, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
- 57) Lit. 56), S. 623.
- 58) S. Lit. 48b), S. 321 ff.
- 59) *S. Landa, B. Podrozkowa* und *J. Eyem*, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 2515 (1970).
- 60) *P. D. Bartlett* und *C. Rüdhardt*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960).
- 61) *C. Rüdhardt* und *H.-J. Quadbeck-Seeger*, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).
- 62) Für die Durchführung der GC-MS-Kopplungsexperimente danken wir Herrn *H. Seidl*, BASF AG, Herrn Dr. *L. Rohrschneider*, Chemische Werke Hüls, und Herrn Prof. Dr. *A. de Meijere*, Hamburg.
- 63) *W. R. Boehme*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2764 (1959).
- 64) *C. A. Grob, M. Ohta* und *E. Renk*, Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).
- 65) *J. H. Beynon* und *A. E. Williams*, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam 1963.
- 66) *C. Rüdhardt* und *H. Böck*, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).
- 67) Dissertation *G. Range*, Univ. Freiburg 1979.