

KINETIK DER SOLVOLYSE DER 1:2-BENZOCYCLENYL-3-METHYLTOSYLATE*

R. HUISGEN, G. SEIDL¹ und I. WIMMER
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 28 October 1963)

Zusammenfassung—Die Konstanten der mit quantitativer Ringerweiterung verbundenen Formolyse der 1:2-Benzocyclenyl-3-methyltosylate (III, $n = 5-8$) zeigen eine 2–3 Zehnerpotenzen betragende Beschleunigung durch Phenylbeteiligung. Die Abhängigkeit von der Ringgröße ist kleiner als bei den isomeren 1:2-Benzocyclenyl-4-tosylaten (I, $m = 6-9$), die über die gleiche Phenonium-Zwischenstufe formolysieren; das Energieniveau des Phenonium-ions II und konformative Effekte in III beeinflussen die Geschwindigkeitsreihe gegenläufig. Auch die Acetolyse, Hydrolyse (70-proz. Dioxan) und Äthanololyse von III wurden kinetisch untersucht.

Abstract—The rate constants of the formolysis of 1:2-benzocyclenyl-3-methyltosylates (III, $n = 5-8$), which is accompanied by quantitative ring enlargement, show acceleration by phenyl participation in the order of 2–3 magnitudes. The rate dependence on the ring size is smaller than that found earlier in the isomeric 1:2-benzocyclenyl-4-tosylates (I, $m = 6-9$) which formolyse via the same phenonium intermediate. It is suggested that the energy level of the phenonium ion II and conformational effects in III influence the rate series in opposite directions. The kinetics of acetolysis, hydrolysis (70% dioxane) and ethanolysis have also been studied.

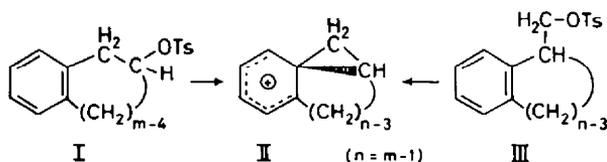
A. Geschwindigkeitskonstanten der Formolyse

Die Formolysen-Konstanten der 1:2-Benzocyclenyl-4-tosylate (I) verraten eine starke Nachbargruppenhilfe durch den β -ständigen aromatischen Kern. Die Formolyse von I, $m = 8$, vollzieht sich nahezu 1000 mal rascher als diejenige des isomeren 1:2-Benzocyclooctenyl-5-tosylats, in welchem der γ -ständige aromatische Rest nicht oder nur untergeordnet zur Triebkraft der Formolyse beiträgt.² Die Formolysenprodukte von I (vor allem $m = 7,8$) sowie die 100-proz. Retention bei der Formolyse von I, $m = 7$, legen nahe, dass die Reaktion *vollständig* über das Phenonium-ion II als Zwischenstufe stattfindet.³

Die Formolyse-Konstanten der Tosylate I bei 35° zeigen eine Abhängigkeit von der Ringgröße m , die vom Energieniveau der verbrückten Zwischenstufe II geprägt wird:³

I, $m =$	6	7	8	9
$10^5 k_1 (\text{Sec}^{-1})$	27.3	152	2250	741

Mit vier Methylengruppen als o,o' -Brücke ist das Kation II, $n = 7$, frei von Winkelspannung. Das Molekülmodell überzeugt davon, dass nicht nur die Verkürzung der



* Mittlere Ringe, XXIV. Mitteilung.

¹ Aus der Dissertation G. Seidl, Universität München 1958, sowie Versuche 1958/59.

² R. Huisgen, E. Rauenbusch, G. Seidel und I. Wimmer, *Liebigs Ann.* **671**, 41 (1954).

³ R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* **96**, 2730 (1963).

Polymethylengruppe, sondern in geringerem Ausmass auch deren Verlängerung, zur Verzerrung des Spiransystems unter Winkeldeformation führt.

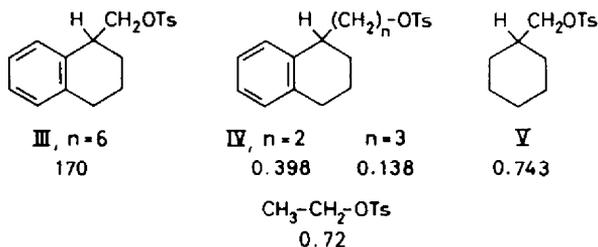
Die quantitative Ringerweiterung bei der Formolyse der 1:2-Benzocyclohexyl-3-methyltosylate (III) lässt keinen Zweifel daran, dass hier das gleiche Phenonium-ion II als produktbestimmende Zwischenstufe auftritt.^{4,5} Man sollte daher auch hier eine analoge Ringgrößen-Abhängigkeit wie bei I mit III, $n = 7$, als raschestem Vertreter erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr brachten die konduktometrisch ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen nur bescheidene Unterschiede der Formolyse-Konstanten bei 30° an den Tag (Tabelle 1); bei III, $n = 6$, wird ein flaches Maximum passiert.

TABELLE 1. KINETIK DER FORMOLYSE DER 1:2-BENZOCYCLOXYL-3-METHYL-TOSYLATE (III)

Ringgröße n	$10^6 k_1$ Sec ⁻¹	bei °C	$10^6 k_1$ /Sec bei 35°C	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (cal/Grad)
5	7.34	45.00	2.51	20.2	-14
	20.3	55.00			
	52.1	65.00			
6	21.5	45.00	6.80	21.5	-8
	61.7	55.00			
	170	65.00			
7	6.14	45.00	1.80	23.1	-6
	18.9	55.00			
	53.0	64.95			
8	2.08	55.00	0.180	24.2	-7
	3.77	60.00			
	6.34	64.95			

Primäre Alkyltosylate solvolysieren langsamer als sekundäre. Dass die Formolyse-Konstanten von III um 1–3 Zehnerpotenzen kleiner sind als die von I, erlaubt daher noch keinen weiteren Rückschluss. Die Daten der Tabelle 2 überzeugen aber davon, dass auch die Formolyse von III durch die β -Phenyl-Beteiligung um 2–3

TABELLE 2. FORMOLYSE-KONSTANTEN EINIGER PRIMÄRER TOSYLATE BEI 65° ($10^6 k_1$ /Sec)



Zehnerpotenzen beschleunigt wird. Die Formolyse-Konstanten des β -[Tetralyl-1]-äthyl- und γ -[Tetralyl-1]-propyltosylats (IV, $n = 2, 3$) bei 65° bleiben um Faktoren von 430 bzw. 1230 hinter derjenigen von III, $n = 6$, zurück; mit einer γ - oder δ -Beteiligung des aromatischen Kerns hat man offensichtlich im vorliegenden System nicht zu rechnen. Da in III, $n = 6$, der negative induktive Effekt des Phenyls noch

⁴ R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* **96**, 2740 (1963).

⁵ R. Huisgen und G. Seidl, *Tetrahedron* **20**, 231 (1964).

hemmt,⁶ ist der Einfluss der Nachbargruppenhilfe noch grösser, als er in den Konstanten der Tabelle 2 sichtbar wird. Die β -Alkylverzweigung, die in III, nicht aber in IV, $n = 2,3$, auftritt, wirkt sich nur wenig auf die Formolysel-Konstante aus; diejenigen des Äthyl- und Isobutyltosylats (β -Verzweigung) bei 75° verhalten sich wie $1.9 : 2.3$.⁷

Der Vergleich von III, $n = 6$, mit Cyclohexyl-methyltosylat (V) ist weniger eindeutig, da bei der Formolyse von V eine Beteiligung des β -Wasserstoffs kinetisch nachweisbar ist.^{1,8} Auch hier übertrifft jedenfalls die Phenyl-Beteiligung in III, $n = 6$, den aus Tabelle 2 abzulesenden Faktor 220. Schliesslich ist der Vergleichswert des Äthyltosylats⁷ in diesem Zusammenhang von Interesse.

Warum steigt die Formolysen-Konstante von III nicht so stark mit zunehmender Ringgrösse n , wie es die abnehmende Winkelspannung des Phenonium-ions II erwarten lässt? Das Passieren eines flachen Geschwindigkeitsmaximums bei III, $n = 6$, deutet auf das Vorliegen zweier Effekte mit gegensinniger Ringabhängigkeit. Ein Blick auf das Molekülmodell von III lässt nun den zweiten Effekt erkennen, der die Formolysen-Konstante mit steigender Ringgrösse vermindert (Fig. 1).

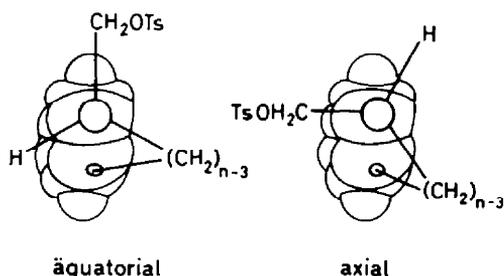


Fig. 1. Molekülmodelle (Stuart-Briegleb-Kalotten für den aromatischen Kern) des 1:2-Benzocyclohexyl-3-methyltosylats (III). Das C-Atom 3, das die Tosyloxymethylgruppe trägt, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur als Kreis angedeutet.

Bezüglich der Stellung der Tosyloxy-methylgruppe zum aromatischen Kern gibt es die beiden in Fig. 1 als *axial* und *äquatorial* definierten Konformationen. Nur von der axialen Konformation aus kann das Phenonium-ion II gebildet werden; nur hier erscheint der räumliche Bau des Spiransystems II mit seinen aufeinander senkrecht stehenden Ebenen präformiert. Die beiden Konformationen sind nun keineswegs gleichberechtigt und unabhängig von der Ringgrösse realisierbar. Bei der Ermittlung der Vorzugskonformation hat man die Pressung der Wirkungsradien, Pitzer- und Baeyer-Spannung sowie die Rotationsfähigkeit der Tosyloxy-methylgruppe zu berücksichtigen. Die Tabelle 3 bietet das Ergebnis dieser Betrachtung am Molekülmodell.

Die von diesen Funktionen diktierten Enthalpie- und Entropie-phenomene haben mit steigender Ringgrösse n eine successive Verminderung der Population der *a*-Konformation zur Folge; in letzterer allein kann die Hilfestellung des β -ständigen aromatischen Restes auf die Ionisation zur Geltung kommen. Die hochgespannte

⁶ Vgl. S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber und J. Corse, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1113 (1952).

⁷ S. Winstein und H. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1120 (1952).

⁸ Dissertation E. A. Reinsch, Universität München, 1961; Dissertation W. Günder, Universität München, 1962.

axiale Konformation von III, $n = 8$, lässt sich überhaupt nicht mehr aus Stuart-Briegleb-Kalotten aufbauen.

Die mit steigender Ringgrösse wachsende Hemmung der Formolyse durch den skizzierten konformativen Effekt im Tosylat III lässt sich folgendermassen zahlenmässig abschätzen. In III, $n = 5$, sind beide Konformationen spannungsfrei. Die

TABELLE 3. EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF EINIGE FUNKTIONEN DER AXIALEN UND ÄQUATORIALEN KONFORMATION AM MOLEKÜLMODELL VON III (STUART-BRIEGLER-KALOTTEN).

Ringgrösse n	Gegenseitige Umwandlung der Konformationen	Drehbarkeit des TsOCH ₃ um C—C—Achse		Pressung der Wirkungsradien	
		äquatorial	axial	äquatorial	axial
5	leicht	frei	frei	keine	keine
6	erschwert	frei	mässig	keine	gering
7	sehr schwer	mässig	keine	keine	stark
8	unmöglich am Modell	keine	*	keine	*

* Konformation nicht mehr am Modell darstellbar.

relativen Formolyse-Konstanten des Tetralyl-2-tosylats (I, $m = 6$) und Indanyl-1-methyltosylats (III, $n = 5$) — beide bilden das gleiche Phenonium-ion II, $n = 5$, — verhalten sich bei 35° wie 10·9 : 1. Das kommt dem Verhältnis 9 : 1 sehr nahe, mit dem die Tosylate des 1-Phenyl-propanols-2 und des 2-Phenyl-propanols-1 der Formolyse bei 25° unterliegen.⁹ Mit steigender Ringgrösse wird nun der Vorzug des sekundären Tosylats I immer grösser, verursacht durch die Benachteiligung der axialen Konformation des primären Tosylats III:

Ringgrösse $n (m - 1)$	5	6	7	8
$k_1(I)/k_1(III)$ bei 35°	10·9	22·4	1250	4100
Konformativer Hemmungseffekt	ohne	2	115	380

Da die korrespondierenden Tosylat-Paare jeweils das gleiche Phenonium-ion — allerdings über verschiedene Aktivierungskonfigurationen hinweg — liefern, darf man die durch 10·9 dividierten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten, $k_1(I)/k_1(III)$, in grober Näherung als Ausdruck des hemmenden konformativen Effekts betrachten.

Die Zerlegung in zwei Teilschritte, Übergang in die a-Konformation und Ionisation, bedeutet einen Willkürakt. Wichtig ist lediglich, dass die ungünstigen Enthalpie- und Entropiefaktoren, die Tabelle 3 für die axiale Konformation von III, $n = 7, 8$, verzeichnet, auch noch im Übergangszustand der zu II führenden Ionisation wirksam werden.

Vergleicht man schliesslich noch die Eyring-Parameter der Formolyse von III mit denen der isomeren Tosylate I,² so konstatiert man durchweg grössere negative Aktivierungsentropien bei den primären Tosylaten III. Die Aktivierungsenthalpien sind bei III, $n = 5, 6$, ähnlich wie bei I, $m = 6, 7$; bei III, $n = 7, 8$, steigen sie an, vermutlich als Folge der oben erwähnten Spannung.

⁹ S. Winstein, C. R. Lindgren, H. Marshall und L. L. Ingraham, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 147 (1953).

B. Acetolyse, Hydrolyse und Äthanolyse der Tosylate III

Wir haben die Konstanten der Formolyse mit denen weiterer Solvolysen von III verglichen, wobei die acidimetrische Titration der freigesetzten Toluolsulfonsäure der Konzentrationsbestimmung diente (Tabelle 4). Da nicht in allen Fällen die Aktivierungsparameter ermittelt wurden, eignen sich die bei 70° gemessenen bzw. auf 70° extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten am besten zum Vergleich. Auch die auf 70° bezogenen Formolyse-Konstanten wurden in Tabelle 4 aufgenommen.

TABELLE 4. KINETIK DER SOLVOLYSE DER TOSYLATE III IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN. BEI DEN IN KLAMMERN GESETZTEN ACETOLYSE-KONSTANTEN HANDELT ES SICH UM DIE ENDGESCHWINDIGKEITEN $k_p + k_u$ (vgl. S.)

Solvens	$10^6 k_1$ Sec ⁻¹	bei °C	$10^6 k_1$ /Sec bei 70°C	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (cal/Grad)
<i>Indanyl-1-methyltosylat</i> (III, n = 5)					
Essigsäure	(1.78)	79.50	0.614	26.3	-6
	(5.67)	90.40			
	(14.7)	100.10			
Äthanol	ca. 0.15	69.34	~0.15		
Ameisensäure			82.0		
<i>Tetralyl-1-methyltosylat</i> (III, n = 6)					
Essigsäure	(7.45)	85.45	1.48	24.9	-8
	(11.6)	90.10			
	(18.7)	94.87			
Äthanol	0.374	70.00	0.37		
70-proz. Dioxan	1.32	70.00	1.3	25.3	-8
	2.26	74.87			
	3.86	79.90			
Ameisensäure		279			
<i>1:2-Benzocycloheptenyl-13-methyltosylat</i> (III, n = 7)					
Essigsäure	1.96	80.00	0.58	28.7	0
	6.30	90.10			
	10.9	95.00			
Äthanol	0.238	70.00	0.24		
70-proz. Dioxan	0.427	70.00	0.43	25.6	-9
	1.21	79.70			
	3.37	89.50			
Ameisensäure			89		

Es entspricht der Erwartung, dass die Acetolyse- und Äthanolyse-Konstanten eine geringere Abhängigkeit von der Ringgrösse n aufweisen als die Formolyse-Konstanten; in Ameisensäure (schlechte Kationsolvatation) sind die Nachbargruppeneffekte am stärksten ausgeprägt. Die von Grunwald und Winstein¹⁰ als Mass der "Ionisationskraft" des Solvens eingeführte Y-Funktion sinkt in der Folge Ameisensäure, Dioxan-Wasser (70:30 Vol%), Essigsäure, Äthanol. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in Ameisensäure und Essigsäure wird umso grösser, je

¹⁰ E. Grunwald und S. Winstein, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 846 (1948); S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones, *Ibid.* **73**, 700 (1951); A. H. Fainberg und S. Winstein, *Ibid.* **78**, 2770 (1956).

höher die Ionisationsneigung des organischen Esters ist. Winstein und Marshall⁷ definierten m' -Werte als Mass für die Empfindlichkeit des organischen Esters gegenüber Änderungen in Y:

$$\log k(\text{HCO}_2\text{H}) - \log k(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = m' \cdot \Delta Y = m' \cdot 3.69$$

Für die Tosylate III errechnen sich folgende m' -Werte bei 70°:

III, Ringgrösse n	5	6	7
m'	0.58	0.62	0.59

Angesichts $m' = 0.30$ für Äthyltosylat und des Grenzwertes 1.0 für t-Butylchlorid zeugen die m' -Werte von III, $n = 5-7$, von einer für primäre Tosylate recht hohen Ionisationsneigung. Auch die Verhältnisse der Solvolyse-Konstanten in Essigsäure, Äthanol und Wasser überzeugen davon, dass die Nucleophilie des Lösungsmittels nur eine untergeordnete Rolle spielt. Eine kräftige Phenylbeteiligung befindet sich im Einklang mit diesen Werten. Es sei daran erinnert, dass die Formolysen von III, $n = 5-8$, vollständig unter Ringerweiterung ablaufen. Bei der Hydrolyse in 70-proz. Dioxan liefern III, $n = 7,8$, quantitativ ringerweiterte Produkte, während bei III, $n = 5,6$, zu 10% der Weg zum primären Alkohol ohne Umlagerung beschritten wird.⁴

Die Solvolysen der Tabellen 1, 2 und 4 folgen einwandfrei dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung mit Ausnahme der Acetolyse von III, $n = 5,6$. Hier tritt eine *Induktionsperiode* auf, wie sie für Systeme von Folgereaktionen charakteristisch ist. Wenn C die Konzentration der freigesetzten Toluolsulfonsäure ist, dann lehrt die Auftragung der Funktion $\ln(C_\infty/C_\infty - C_t)$ gegen die Zeit, dass die für die erste Ordnung berechneten RG-Konstanten zunächst ansteigen und sich später einem konstanten Wert asymptotisch nähern (Fig. 2). Mit grosser Wahrscheinlichkeit handelt es sich um ein Phänomen der "inneren Rückkehr" aus dem Ionenpaar, wie es Winstein und Schreiber¹¹ beim konstitutionell analogen 2-Phenyl-propyl-1-brombenzolsulfonat studierten.

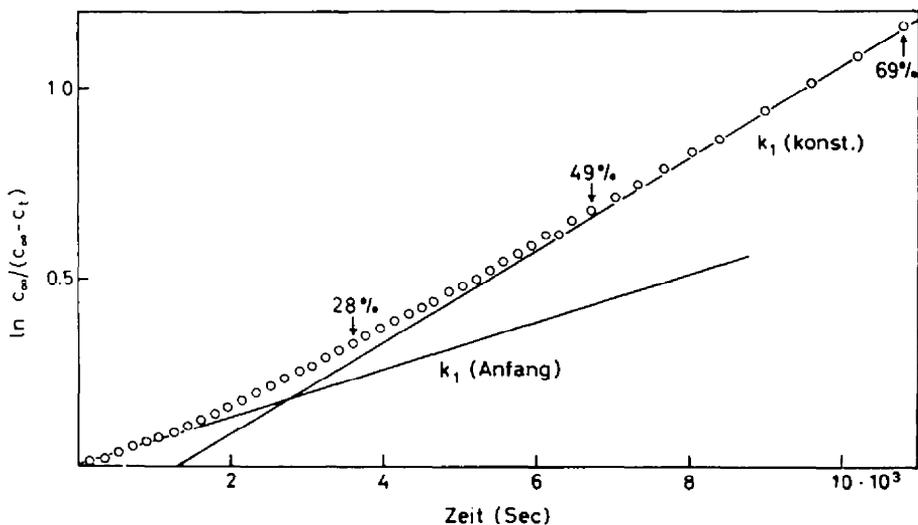
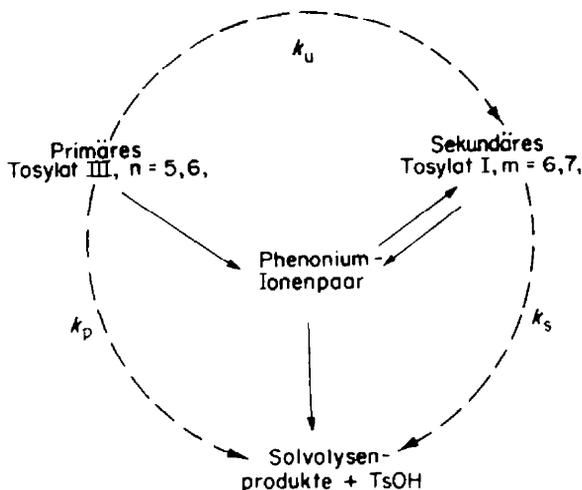


FIG. 2. Acetolyse des Tetralyl-1-methyltosylats (III, $n = 6$) bei 90.15°. Die Prozentzahlen geben den Umsatz an.

¹¹ S. Winstein und K. C. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2171 (1952).

Mit der Acetolyse des primären Tosylats III konkurriert eine *Umlagerung* zum sekundären Tosylat I unter Ringerweiterung; I unterliegt seinerseits wieder der Acetolyse mit der schon früher gemessenen Konstante k_s .⁹ k_u , k_p und k_s im obigen Schema sind die experimentellen Konstanten erster Ordnung für die gestrichelt gezeichneten Bruttoreaktionen. Die Deutung mit dem Phenonium-Ionenpaar II als Zwischenstufe schliesst sich dem Vorschlag der amerikanischen Autoren an.¹¹



Die Ermittlung der Konstanten k_u und k_p aus der Konzentrations-Zeit-Funktion—die Fehlergrenzen sind erheblich—folgte dem Vorgehen von Winstein und Schreiber,¹¹ sodass hier lediglich die Resultate angeführt seien.

	III, n = 5 (80°)	III, n = 6 (90°)
$10^3 k_p / \text{Sec}$	0.9	6.5
$10^3 k_u / \text{Sec}$	0.9	5.5
$10^3 k_s / \text{Sec}$	15	48

Eine Kontrolle bietet die zeitlineare Funktion, die auf der Ordinate der Fig. 3 aufgetragen ist, wobei k_1 die zeitabhängige Bruttokonstante erster Ordnung bedeutet. Die Linearität ist gut erfüllt; die Steigung entspricht $k_p + k_u$.

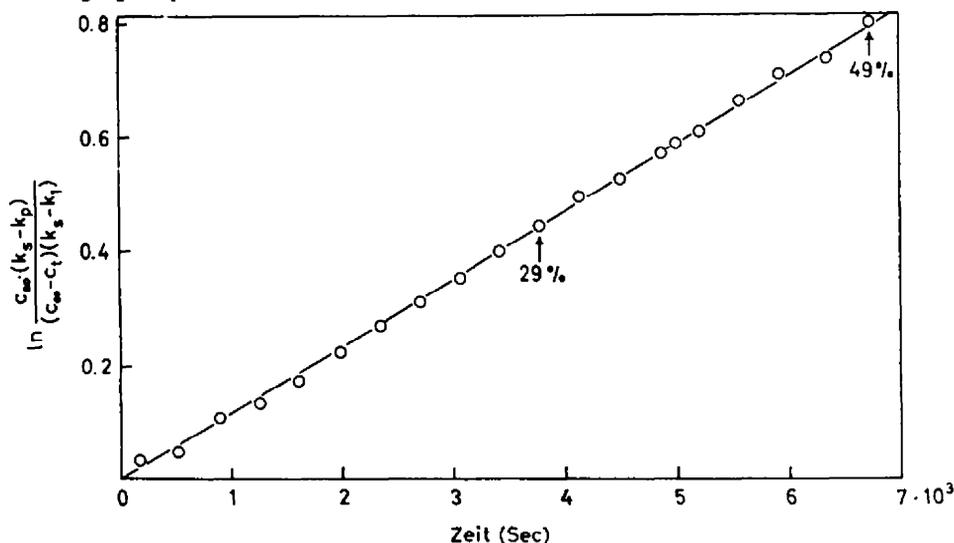


FIG. 3. Zur Acetolyse des Tetralyl-1-methyltosylats bei 90.15°.

Im Kurvenzug der Fig. 2 strebt k , mit steigendem Umsatz einem konstanten Wert zu. Dieser geht auf ein konstantes Verhältnis von sekundärem zu primärem Tosylat zurück:

$$I/III = k_u/(k_s - k_p - k_u)$$

Dieses asymptotisch angenäherte Verhältnis hat bei 90° für I, $m = 7/III$, $n = 6$ den Wert 0.153, 13% sekundärem Tosylat entsprechend.

Wenn k_s sehr gross wird im Vergleich mit k_p , k_u dann muss die Stationärkonzentration des sekundären Tosylats I bei der Acetolyse des primären III sehr klein werden, m.a. Worten, die Solvolyse erfolgt mit konstanter spezif. Geschwindigkeit $k_1 = k_p + k_u$. Das sekundäre Tosylat I, $m = 8$, acetolysiert bei 70° 70 mal rascher als das korrespondierende primäre III, $n = 7$; es nimmt daher nicht wunder, dass bei der Acetolyse des letzteren eine Abweichung der Konzentrations-Zeit-Funktion vom Gesetz der ersten Ordnung nicht mehr erkennbar ist. Die Formolyse, Äthanolyse und Hydrolyse von III, $n = 5,6$, vollziehen sich normal, d.h. ohne Induktionszeit; die Verhältnisse entsprechen denen beim 2-Phenyl-propyl-1-*p*-brombenzolsulfonat.¹¹

Ein "spezieller Salzeffekt" des Lithiumperchlorats ist für Acetolysen charakteristisch, die zu relativ langlebigen Carboniumionen führen.¹² Wie zu erwarten, tritt dieses Phänomen bei der Acetolyse von III, $n = 5,6$, nicht auf; schon bei den ionisationsfreudigeren Tosylaten I, $m = 7,8$, wurde dieser Effekt vermisst.³

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Tosylate

Die 1:2-Benzocycloenyl-3-methyltosylate III, $n = 5-7$, wurden früher beschrieben;⁴ desgl. III, $n = 8$. β -[1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl-1]-äthyltosylat (IV, $n = 2$). Die Bouveault-Blanc-Reduktion der Tetralyl-1-essigsäure zum Carbinol findet sich bereits beschrieben.¹³ Geeigneter ist die Reduktion des Tetralyl-1-essigsäure-äthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther; aus 87 g Ester wurden 67.5 g farbloses β -[Tetralyl-1]-äthanol mit Sdp. 98-115°/0.005 Torr und n_D^{20} 1.5605 erhalten. Ausbeute 96%. Das mit der früher beschriebenen Methode⁸ hergestellte Tosylat IV, $n = 2$, zeigte keine Kristallisationsneigung. Die Reproduzierbarkeit der Formolysen-Kinetik überzeugte von der Reinheit des Produkts.

γ -[1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl-1]-propyltosylat (IV, $n = 3$) 23 g β -[Tetralyl-1]-propionsäure¹⁴ lieferten nach 16-stündigem Kochen mit 50 ccm Äthanol, 150 ccm Benzol und 3 ccm konz. Schwefelsäure am Wasserabscheider 23 g farblosen Äthylester mit Sdp. 110-117°/0.005 Torr. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther ergab 18 g γ -[Tetralyl-1]-propanol (95%), die über das *p*-Nitrobenzoat gereinigt wurden. Das bei 114-117°/0.002 Torr übergehende Carbinol ist eine farblose viskose Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.5496.

p-Benzolazobenzoat: Orangegelbe Kristalle mit Schmp. 61-62° (Benzin). (C₂₈H₂₈N₂O₂ (398.5), Ber: C, 78.36; H, 6.58; Gef: C, 78.52; H, 6.59%).

p-Nitrobenzoat: Nahezu farblose, bei 61-62° schmelzende Nadeln (Benzin). (C₂₀H₂₁NO₄ (339.4), Ber: C, 70.78; H, 6.24; Gef: C, 70.69; H, 6.72%).

Das Tosylat IV, $n = 3$, war wenig kristallisationsfreudig und wurde ölig für die kinetischen Messungen verwendet. Ein präparativer Versuch der Formolyse von IV, $n = 3$, bei 65° lehrte, dass die Reaktion ohne Beteiligung des δ -ständigen aromatischen Kerns abläuft; das IR-Spektrum des destillierten Produkts zeigte nicht die Banden des Tetrahydroperinaphthans. Dieser Kohlenwasserstoff ging unter den gleichen Bedingungen aus dem isomeren 1:2-Benzocycloenonyl-4-tosylat (I, $m = 9$) hervor.⁵ Offensichtlich ist der Ringschluss aus der offenen Kette von IV, $n = 3$, entropiemässig vor der bei I, $m = 9$, auftretenden transannularen Cyclisierung benachteiligt.

¹² S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg und G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2597 (1954). Zuletzt: S. Winstein, P. Klinedinst und G. C. Robinson, *Ibid.* **83**, 885 (1961).

¹³ J. v. Braun, H. Gruber und G. Kirschbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 3664 (1922).

¹⁴ J. v. Braun und J. Reutter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1922 (1926).

Cyclohexyl-methyltosylat (V). Cyclohexylcarbinol¹⁵ liess sich nach der früher beschriebenen Standardmethode² in 75% Ausbeute in das reine Tosylat überführen: Farblose derbe Nadeln (Benzin) mit Schmp. 31·5–32·5°. (C₁₄H₂₀O₃S (268·4); Ber: C, 62·66; H, 7·51; Gef. C, 62·66; H, 7·45%).

Kinetische Messungen

Formolyse. Die Solvolyse der Tosylate in 0·01 *m* Lösung in 97·5-proz. Ameisensäure (Merck p.a.) wurde konduktometrisch verfolgt. Die Aufnahme der Eichkurven, die Ausführung der Einzelversuche sowie die graphische Auswertung erfolgten, wie früher² beschrieben. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0\cdot03^\circ$. Grundsätzlich führten wir Doppelmessungen durch; bei Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten $> 2\%$ vergrösserten wir die Zahl der Messungen. Bei den 65°-Versuchen verminderte der unter dem Einfluss der Toluolsulfonsäure einsetzende Ameisensäure-Zerfall etwas die Reproduzierbarkeit.

*Acetolyse, Äthanalyse, Hydrolyse.*²

Die Unterstützung des Arbeitsprogramms durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie sei dankend vermerkt.

¹⁵ H. Gilman und W. E. Catlin, *Organic Syntheses, Coll. Vol. I*, 188.