

Aliphatische Azoverbindungen, III<sup>1)</sup>

Organische Peroxide, XVIII<sup>2)</sup>

## Darstellung und Thermolyse von 1,1'-Diphenylazocycloalkanen und 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylestern

Jörg Bonnekessel und Christoph Rüchardt<sup>3)</sup> \*

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

Eingegangen am 24. April 1973

Die Titelverbindungen **1c** ( $n = 3-7$ ) und **2c** ( $n = 3-7$ ) wurden dargestellt und ihre Thermolysen präparativ und kinetisch untersucht. **1c** ( $n = 3$ ) thermolysiert zweistufig unter primärer Spaltung der Peroxidbindung und anschließender Decarboxylierung, **2c** ( $n = 3$ ) vermutlich unter Valenzisomerisierung zu 3-Phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazolin. Konformative Ringgrößeneffekte beeinflussen die Zerfallsgeschwindigkeit der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** ( $n = 4-7$ ) nicht, die der 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) aber stark und charakteristisch. Die Ergebnisse werden durch die unterschiedliche Lage des Übergangszustandes der homolytischen Fragmentierung der Peroxysäureester und Azoalkane gedeutet.

Aliphatic Azo Compounds, III<sup>1)</sup>. Organic Peroxides, XVIII<sup>2)</sup>

Preparation and Thermolysis of 1,1'-Diphenylazocycloalkanes and *tert*-Butyl 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarboxylates

The title compounds **1c** ( $n = 3-7$ ) and **2c** ( $n = 3-7$ ) were prepared and the products and the kinetics of their thermolysis reactions were investigated. **1c** ( $n = 3$ ) decomposed by the two-step peroxyester thermolysis mechanism and **2c** ( $n = 3$ ) rearranged at 180°C probably to 3-phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazoline by valence tautomerism. Conformational ring size effects have little influence on the rate of homolytic fragmentation of **1c** ( $n = 4-7$ ). They are responsible, however, for the large and characteristic changes in the rate of thermolysis in the series of azocycloalkanes **2c** ( $n = 4-7$ ). The results are discussed in the light of the different transition state geometry of azoalkane and peroxyester fragmentations.

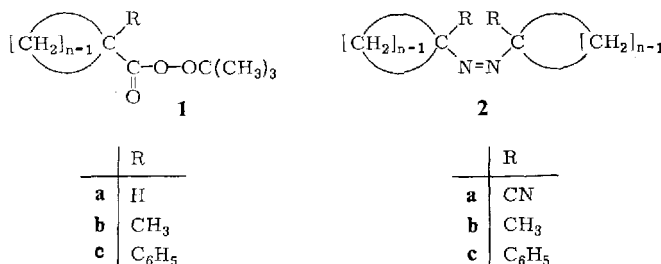
Der Einfluß der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Radikale hat sich als wertvolles Kriterium zur Beurteilung der Geometrie des Übergangszustandes

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

<sup>2)</sup> XVII. Mitteil.: C. Rüchardt und R. Pantke, Chem. Ber. 106, 2542 (1973).

<sup>3)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

von Radikalbildungsreaktionen erwiesen<sup>4-7)</sup>. Besonders eingehend untersucht wurde dabei die Thermolyse der cyclischen Peroxycarbonsäureester **1a**–**b**<sup>4)</sup> und der cyclischen Azoalkane **2a**<sup>8)</sup> und **2b**<sup>5)</sup>.



Bei der Azoalkan-Thermolyse hatten, wie bei entsprechenden Solvolysereaktionen cyclischer Ester<sup>9)</sup>, konformative Ringgrößeneffekte einen großen und charakteristischen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Die hohe Thermolysekonstante der fünfgliedrigen cyclischen Azoverbindungen **2a** und **2b** ( $n = 5$ ) im Vergleich zum Sechsring ( $n = 6$ ) und die besonders geringe Stabilität der Azoalkane **2a**–**b** mittlerer Ringgröße ( $n = 8$ – $10$ ) wurde durch einen spät auf der Reaktionskoordinate liegenden Übergangszustand gedeutet<sup>6,7)</sup>. Der Übergang des entstehenden Radikalzentrums in die ebene Geometrie<sup>6,7)</sup> ist im Übergangszustand schon weit fortgeschritten, so daß die konformative und mittlere Ringspannung bereits stark abgenommen hat und die Aktivierungsenergie davon profitieren kann. Der um etwa die 2. Potenz größere 5-Ring/6-Ringeffect symmetrischer Azoalkane **2** gegenüber unsymmetrischen erwies sich als gutes Kriterium für den homolytischen Fragmentierungsmechanismus der symmetrischen Azoalkane **2**<sup>8b,10)</sup>.

Im Gegensatz hierzu beobachtete man bei der Thermolyse der Peroxycarbonsäureester **1a**–**b** nur einen kleinen Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten, der durch die unterschiedliche Hybridisierung der  $\alpha$ -C-Atome im Grundzustand der Peroxysäureester **1a**–**b** und der daraus resultierenden verschiedenen Elektronegativität der  $\alpha$ -C-Atome als „polarer Effekt“<sup>11)</sup> zu deuten war. Es wurde daher gefolgert<sup>4)</sup>,

4) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2787; *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).

5) J. Hinz und C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **765**, 94 (1972), und dort zit. Lit.

6) C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970).

7) C. Rüchardt, H. D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Appl. Chemistry, Bd. 4, S. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971.

8a) C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Likker und J. Herbert, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2078 (1953). — 8b) S. a. T. R. Lynch, F. N. McLachlan und J. L. Suschitzky, *Can. J. Chem.* **1973**, im Druck.

9) H. C. Brown, R. S. Fletcher und R. B. Johannesen, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 212 (1951); H. C. Brown und M. Borkowski, ebenda **74**, 1894 (1952); V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1541 (1955); H. Tanida und T. Tsushima, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3397 (1970).

10) J. Hinz, A. Oberlinner und C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1975.

11) S. I. c. 2) und dort zit. Lit.

daß im Übergangszustand der Peroxysäureester-Fragmentierung die  $C_\alpha$ —CO-Bindung erst wenig gedehnt ist und am  $\alpha$ -C-Atom die pyramidale  $sp^3$ -Geometrie noch weitgehend erhalten ist.

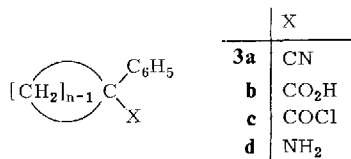
Es blieb dabei die Frage offen, ob der verschiedene Einfluß der Ringgröße auf die beiden Thermolysereaktionen ein Charakteristikum dieser Reaktionen ist, oder ob ungesättigte Substituenten in  $\alpha$ -Stellung den Unterschied verwischen und durch Konjugation mit dem neu entstehenden Radikalzentrum in beiden Reaktionen im Übergangszustand bereits eine starke Einplanierung des  $\alpha$ -C-Atoms erzwingen.

Der naheliegende Vergleich des Ringgrößeneffektes auf die Thermolyse der Azo-nitrile **2a** mit dem der Thermolyse cyclischer  $\alpha$ -Cyanperoxycarbonsäureester **1** ( $R = CN$ ) eignet sich zur Beantwortung dieser Fragestellung nicht, da  $\alpha$ -Cyanperoxycarbonsäureester durch den negativen polaren Effekt der  $\alpha$ -Cyangruppe stabilisiert werden im Gegensatz zum Einfluß der  $\alpha$ -Cyangruppe bei der Azoalkan-Thermolyse<sup>2)</sup>. Die Aktivierungsenergie der Peroxysäureester-Fragmentierung wird demnach nicht durch Konjugation der  $\alpha$ -Cyangruppe mit dem neu entstehenden Radikalzentrum erniedrigt.

Als Modellverbindungen wählten wir daher die 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** und die 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** aus, da  $\alpha$ -Phenylgruppen die Stabilität von Peroxysäureestern und Azoalkanen herabsetzen, obgleich ihre destabilisierende Wirkung auf Peroxysäureester wesentlich kleiner ist als auf Azoalkane<sup>7)</sup>.

## Synthetische Arbeiten

Wichtige Zwischenprodukte für die Synthese der Peroxysäureester **1c** und Azoverbindungen **2c** waren die 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonitrile **3a**. Sie wurden mit  $n = 3-6$  nach Literaturvorschriften<sup>12)</sup> durch Cyclodialkylierung von Benzylcyanid erhalten. Die Siebenring-Verbindung **3a** ( $n = 7$ ) war auf diesem Wege jedoch nicht zugänglich<sup>12)</sup>, sie konnte aber aus 7-Brom-1-phenyl-1-heptancarbonitril durch Cyclisierung mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips bereitet werden. Durch alkalische Hydrolyse der Nitrile **3a** erhielt man die



1-Phenyl-1-cycloalkancarbonsäuren **3b** und aus diesen mit Thionylchlorid die Säurechloride **3c**. Durch anschließende Reaktion mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin in Methylenchlorid waren die Peroxysäureester **1c** ( $n = 3-7$ ) zugänglich.

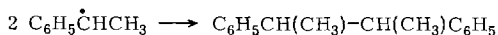
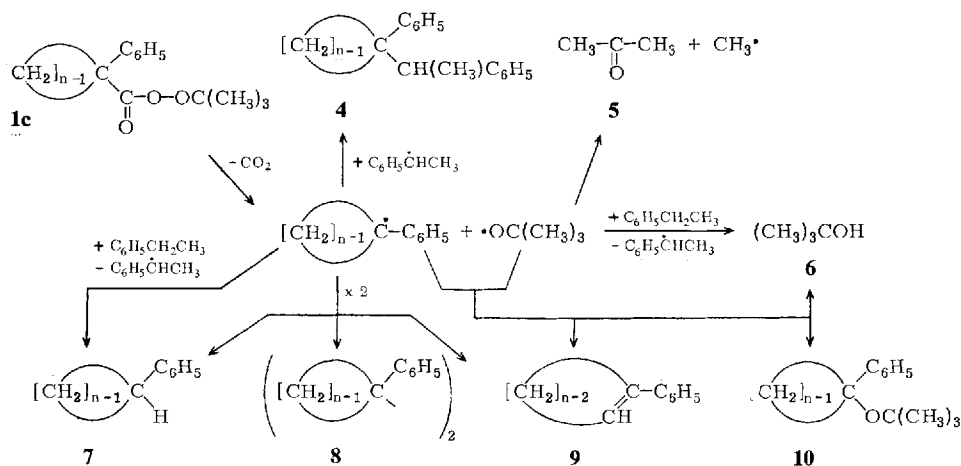
<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> W. G. Kofron und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **35**, 2085 (1932). — <sup>12b)</sup> E. C. Knowles und J. B. Cloke, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2028 (1932). — <sup>12c)</sup> F. H. Case, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 715 (1934). — <sup>12d)</sup> R. E. Lyle und G. G. Lyle, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4059 (1952).

Zur Synthese der Azoverbindungen **2c** wurden aus **3c** durch Curtius-Abbau die Amine **3d** dargestellt, die mit  $\text{JF}_5^{5)}$  zu den 1,1'-Diphenylazocycloalkanen **2c** oxidiert wurden.

Für **3d** ( $n = 7$ ) und **3d** ( $n = 3$ ) mußte die Oxidation bei  $-40$  bzw.  $-85^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Einerseits da 1,1'-Diphenylazocycloheptan **2c** ( $n = 7$ ) bereits bei Raumtemperatur zerfällt, andererseits weil 1-Phenylcyclopropylamin mit  $\text{JF}_5$  bei höherer Temperatur hauptsächlich Benzonitril lieferte. Wir nehmen an, daß es sich bei dieser Störreaktion um den von *Szeimies* und Mitarbb.<sup>13)</sup> beschriebenen Zerfall intermediär gebildeten 1-Phenylcyclopropylnitrens handelt. Deshalb gelang vermutlich auch die Synthese des 1,1'-Diphenylazocyclopropans aus *N*-Bromcyclopropylamin mit Kalium-*tert*-butylat<sup>14)</sup>, aus *N,N'*-Dicyclopropylharnstoff mit *tert*-Butylhypochlorit und Base<sup>15)</sup> und aus *N,N'*-Dicyclopropylsulfamid mit Natriumhypochlorit und Base<sup>16)</sup> nicht. In den meisten Fällen stellte man Benzonitril durch Geruch oder Gaschromatographie als Reaktionsprodukt fest.

### Thermolyse der Peroxysäureester **1c** und Azoalkane **2c**

Zur Bestimmung der Zerfallsprodukte wurden 6–15proz. Lösungen der Peroxysäureester **1c** ( $n = 3–7$ ) in Äthylbenzol und 5proz. Lösungen der Azoalkane **2c** ( $n = 3–7$ ) in Benzol oder in Benzol mit 20 Mol-Äquivv. Thiophenol in Ampullen unter Stickstoff 10 Halbwertszeiten lang thermolysiert. Die qualitative Analyse erfolgte



11

<sup>13)</sup> G. Szeimies, U. Siefken und R. Rinck, Angew. Chem. **85**, 173 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 161 (1973).

<sup>14)</sup> H. Stetter und E. Smulders, Chem. Ber. **104**, 917 (1971).

<sup>15)</sup> F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **34**, 2254 (1969).

<sup>16)</sup> R. Ohme und H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. **713**, 74 (1968).

durch kombinierte Gaschromatographie und Massenspektroskopie, durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben und durch die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retentionswerte und der Kohlenstoffzahl in homologen Reihen<sup>17)</sup>, die quantitative Produktbestimmung gaschromatographisch. CO<sub>2</sub> wurde gravimetrisch analysiert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1 und 2.

Tab. 1. Thermolyseprodukte 6–15proz. Lösungen der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester (**1c**,  $n = 3-7$ ) in Äthylbenzol bei 60°C in mol/mol **1c**

$n =$	3 a)	4	5	6	7
Kohlendioxid	0.92	0.98	0.94	0.78	0.73
1-Phenyl-1-(1-phenyl-äthyl)cycloalkan ( <b>4</b> )	0.05	0.09	0.09	0.07	0.05
Aceton ( <b>5</b> )	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>tert</i> -Butylalkohol ( <b>6</b> )	0.69	0.74	0.83	0.91	0.49
Phenylcycloalkan ( <b>7</b> )	0.70	0.03	0.03	0.02	0.01
1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyl ( <b>8</b> )	0.01	0.06	0.06	0.03	<0.01
1-Phenyl-1-cycloalkan ( <b>9</b> )	0.00	0.16	0.28	0.15	0.14
<i>tert</i> -Butyl(1-phenyl-cycloalkyl)äther ( <b>10</b> )	0.05	0.07	<0.01	<0.01	<0.01
2,3-Diphenylbutan ( <b>11</b> )	0.30	0.09	0.08	0.11	0.02
$\Sigma$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—O—	0.78	0.82	0.85	0.93	0.51
$\Sigma$ 1-Phenylcycloalkyl	0.82	0.47	0.53	0.31	0.23

a) Bei 130°C.

Tab. 2. Thermolyseprodukte 5proz. Lösungen der 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) in Benzol in mol/mol Azoverbindung

		Reaktions- bedingungen	$n = 4$ (80°C)	$n = 5$ (60°C)	$n = 6$ (70°C)	$n = 7$ (25°C)
Phenylcycloalkan	<b>7</b>	a)	0.12	0.11	0.13	0.20
		b)	0.62	1.02	1.63	1.11
1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyl	<b>8</b>	a)	0.66	0.50	0.62	0.26
		b)	0.06	0.17	0.09	0.03
1-Phenyl-1-cycloalkan	<b>9</b>	a)	0.04	0.10	0.15	0.26
		b)	—	—	—	—
$\Sigma$ 1-Phenylcycloalkyl		a)	1.48	1.21	1.52	0.98
		b)	0.74	1.36	1.81	1.17

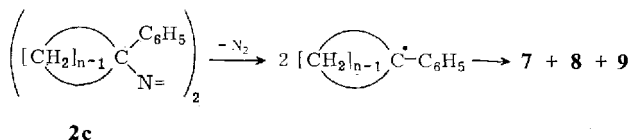
a) Ohne Zusatz.

b) Unter Zusatz von 20 Mol-Äquiv. Thiophenol.

Bei der Peroxysäureester-Thermolyse stellte man die für einen Radikalzerfall typischen Produkte **4–11** fest. Ein quantitativer Vergleich der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Ringgröße ist wegen der stark schwankenden Produktbilanz nicht möglich. Die auffallend hohe Ausbeute an 1-Phenylcyclopropan (**7**,  $n = 3$ ) zeigt, daß das 1-Phenylcyclopropyl-Radikal bei der H-Übertragung von Äthylbenzol wesentlich reaktiver ist als die anderen 1-Phenylcycloalkyl-Radikale.

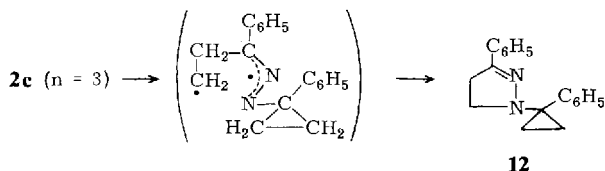
<sup>17)</sup> R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. I, S. 28, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.

Das Produktgemisch der Thermolyse der Azoalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) in Benzol ist übersichtlicher und ebenfalls für eine radikalische Fragmentierung typisch.



Ohne Zusatz des Radikalabfängers Thiophenol dominieren die Dimeren **8**, **8** ( $n = 7$ ) entsteht in schlechter Ausbeute, da die Disproportionierung der 1-Phenylcycloheptyl-Radikale bevorzugt ist. Dies ist verständlich, da der Übergang eines  $\text{sp}^2$ -Zentrums in ein  $\text{sp}^3$ -Zentrum im Siebenring konformativ ungünstig ist<sup>6,7)</sup>. Auch die höhere Ausbeute an **8** ( $n = 6$ ) als an **8** ( $n = 5$ ) steht damit in Einklang. Bei Zusatz von Thiophenol wird der Hauptteil der 1-Phenylcycloalkyl-Radikale als **7** abgefangen. Ein exakter Vergleich der Ausbeuten von Tab. 2 ist jedoch ebenfalls nicht möglich, da die Reaktionstemperatur und somit die Stationärkonzentration der Radikale sehr unterschiedlich war. Die Abwesenheit der 1-Phenylcycloalkene **9** bei den mit Thiophenol durchgeführten Versuchen erklärt sich vermutlich durch radikalische Addition des Thiophenols an **9**.

Ein Sonderfall ist die erst bei  $180^\circ\text{C}$  erfolgende Thermolyse des 1,1'-Diphenylazocyclopropane **2c** ( $n = 3$ ), da unabhängig vom Solvens in 95proz. Ausbeute nur ein Produkt gefunden wurde, dessen Retentionszeit höher als die von **2c** ( $n = 3$ ) war. Nach der massenspektroskopisch bestimmten Molekülmasse ist lediglich eine Isomerisierung von **2c** ( $n = 3$ ) eingetreten. Die hohe thermische Stabilität von **2c** ( $n = 3$ ) war durchaus erwartet, da der Übergangszustand einer homolytischen Fragmentierung durch starkes Anwachsen der Winkelspannung geprägt sein sollte. Offensichtlich war aber ein Wechsel im Thermolysemechanismus eingetreten. Wir nehmen an, daß eine der Vinylcyclopropan-Umlagerung entsprechende Isomerisierung zum 3-Phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazolin (**12**) erfolgt ist, wie sie von *Huisgen* und Mitarbeitern<sup>18)</sup> jüngst auch beim (1,2-Diphenylcyclopropyl)(4-nitrobenzyliden)amin beschrieben wurde.



Die Aktivierungsparameter der Isomerisierung wurden durch gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zu  $\Delta H^\ddagger = 32.3 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -4 \text{ Clausius}$  ( $40^\circ\text{C}$ ) bestimmt. Insbesondere der kleine Wert der Aktivierungsentropie scheint für diese Reaktion typisch zu sein<sup>18)</sup>.

<sup>18)</sup> *R. Huisgen, S. Sustmann und K. H. Bunge, Chem. Ber. 105, 1324 (1972), und Privatmitteilung von R. Huisgen.*

Die Kinetik der Thermolyse der Peroxysäureester **1c** ( $n = 3-7$ ) wurde IR-spektroskopisch in Äthylbenzol bei 60°C (für  $n = 4-7$ ) oder 120–140°C (für  $n = 3$ ) gemessen<sup>19</sup>). Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor eines induzierten Zerfalls veränderte die Zerfallskonstanten nicht wesentlich. Den Zerfall der Azoalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) verfolgte man in Benzol oder Äthylbenzol UV-spektroskopisch<sup>5</sup>), je nach Ringgröße zwischen 16 und 90°C. Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, daß die Ringgröße den Azoalkan-Zerfall wesentlich stärker beeinflußt als die Peroxysäureester-Thermolyse.

Tab. 3. Kinetik der Thermolyse der Peroxysäureester **1c** in Äthylbenzol (mit Inhibitor) und der Azoalkane **2c** in Benzol

n	<b>1c</b> 10 <sup>4</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> ) 60.0°C	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> ) 60.0°C <sup>a)</sup>	<b>2c</b> ΔH <sup>+</sup> (kcal/mol)	ΔS <sup>+</sup> (Clausius)
3	6 · 10 <sup>4</sup> a, b)	(5.97 · 10 <sup>-10</sup> )	(32.3)	(-4)
4	3.62	5.59 · 10 <sup>-6d)</sup>	29.2	+5
5	15.2	1.46 · 10 <sup>-2</sup>	24.6	+7
6	19.0	2.07 · 10 <sup>-4</sup>	29.9	+14
7	27.5 <sup>c)</sup>	3.93 · 10 <sup>-2</sup>	23.4	+5

a) Extrapolierte Werte.

b) ΔH<sup>+</sup> = 35.2 kcal/mol; ΔS<sup>+</sup> = 13.9 Clausius.

c) Ohne Inhibitor.

d) In Äthylbenzol.

Die Verbindungen **1c** und **2c** mit  $n = 3$  müssen bei der Diskussion ausgeschlossen werden, da sie nicht durch homolytische Fragmentierung zerfallen wie **1c** und **2c** mit  $n = 4-7$ . Für **2c** ( $n = 3$ ) zeigte es die Produktanalyse auf, für **1c** ( $n = 3$ ) folgt dieser Schluß aus der kleinen Zerfallskonstante (s. Tab. 3); sie ist kleiner als die des 1-Methyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylesters<sup>4</sup>). Dies läßt sich nur durch einen zweistufigen homolytischen Zerfall unter Spaltung der Peroxidbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit anschließender Decarboxylierung der Acyloxy-Radikale deuten<sup>2)</sup>.

Besonders auffallend erkennt man den unterschiedlichen Ringgrößeneffekt auf die Zerfallskonstanten in Abb. 1.

Die Thermolysegeschwindigkeit der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** wird von der Ringgröße ähnlich schwach beeinflusst wie die der analogen Peroxyester **1a** und **1b**<sup>4)</sup>, obwohl ihre absoluten Zerfallskonstanten wesentlich größer sind. Die Kinetik der Thermolyse von **1a** wurde bei 110°C, die von **1b** bei 80°C und die von **1c** bei 60°C gemessen. Der homolytische Fragmentierungsmechanismus ist gesichert<sup>20</sup>). Der fehlende Einfluß konformativer Ringgrößeneffekte zeigt, daß auch bei der Thermolyse von **1c** im Übergangszustand die C<sub>α</sub>-CO-Bindung erst wenig gedehnt ist<sup>4-7)</sup>, obwohl mesomeriestabilisierte 1-Phenylcycloalkyl-

<sup>19</sup>) C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

<sup>20</sup>) C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

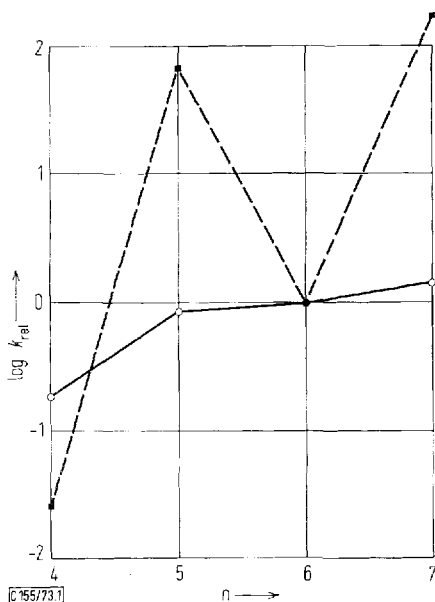


Abb. 1. Abhängigkeit der relativen Zerfallskonstanten (bezogen auf  $n = 6$ ) von der Ringgröße  $n$ . ○ 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** in Äthylbenzol bei 60°C; ■ 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** in Benzol bei 60°C

Radikale im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls entstehen. Daß mit der Schwächung der  $C_\alpha$ —CO-Bindung durch  $\alpha$ -Substituenten eine etwas stärkere Dehnung dieser Bindung im Übergangszustand der Fragmentierung einhergeht, gibt sich in dem vergleichsweise kleineren Unterschied der Zerfallskonstanten von **1c** für  $n = 5$  und  $n = 6$  zu erkennen. Bei den Peroxysäureestern **1a** und **1b** zerfallen die Cyclopentyl-derivate noch langsamer im Vergleich zu den Cyclohexylderivaten.

Ein völlig anderes Bild bietet die Azoalkan-Thermolyse, in deren Übergangszustand die  $C_\alpha$ —N-Bindung bereits stark gedehnt ist<sup>5-7)</sup>. Die  $\alpha$ -Phenylsubstitution bewirkt einerseits eine im Vergleich zu **2b** erheblich größere Steigerung der Zerfallskonstanten um den Faktor  $10^5$ – $10^6$  und zum anderen auch größere konformative Ringgrößeneffekte auf die Zerfallskonstanten. **2c** ( $n = 5$ ) thermolysiert 70mal rascher als **2c** ( $n = 6$ ), während der Vergleich für **2b** ( $n = 5$ – $6$ ) nur einen Faktor 2.7 ergibt. Die größeren Kraftkonstanten für die Deformation der ebenen 1-Phenylcycloalkyl-Radikale gegenüber den 1-Methylcycloalkyl-Radikalen sorgen bereits im Übergangszustand der Thermolyse von **2c** für eine stärkere Einplanierung des  $\alpha$ -C-Atoms und bewirken damit einen stärkeren Einfluß konformativer Ringgrößeneffekte auf die Zerfallskonstanten. Die Wirkung von  $\alpha$ -Phenyl- und  $\alpha$ -Cyan-Substituenten<sup>7,8)</sup> ist bei der Azoalkan-Thermolyse — im Gegensatz zur Peroxysäureester-Thermolyse<sup>2)</sup> — in jeder Hinsicht sehr ähnlich. Die Ergebnisse stützen die früher diskutierten Unterschiede im Übergangszustand dieser beiden Thermolysereaktionen<sup>6,7)</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Seidl, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Ausführung massenspektroskopischer Messungen, Herrn Dr. F. Salzer, Chemische Werke Hüls, für die Durchführung von Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

### Synthetische Arbeiten

#### 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonsäuren **3b**

1-Phenyl-1-cyclopropancarbonitril (**3a**,  $n = 3$ )<sup>12a)</sup> erhielt man aus Benzylcyanid und 1,2-Dibromäthan in flüss. Ammoniak mit Natriumamid in 83% Rohausb. Durch langwierige Fraktionierung in einer 75 cm langen versilberten Drehbandkolonne wurde **3a** ( $n = 3$ ) mit 70% Ausb. 99proz. rein erhalten. Sdp. 135°C/16 Torr,  $n_D^{20}$  1.5370 (Lit.<sup>12b)</sup>; Sdp. 98–100°C/1 Torr;  $n_D^{20}$  1.5367). Durch 48stdg. Erhitzen mit KOH in Diglykol unter Stickstoff<sup>12d)</sup> isolierte man 93% **3b** ( $n = 3$ ) mit Schmp. 86°C (aus Äthanol/Aktivkohle) (Lit.<sup>12c)</sup>; Schmp. 86–87°C).

1-Phenyl-1-cyclobutanarbonitril (**3a**,  $n = 4$ ) wurde in gleicher Weise aus Benzylcyanid und 1,3-Dibrompropan mit 42% Reinausb. durch Destillation in einer Spaltrohrkolonne 99proz. rein isoliert. Sdp. 88–91°C/0.01 Torr;  $n_D^{20}$  1.5310. Nach Verseifung isolierte man 96% **3b** ( $n = 4$ ) mit Schmp. 105°C (Lit.<sup>12c)</sup>; Schmp. 106–107°C).

1-Phenyl-1-cyclopentanarbonitril (**3a**,  $n = 5$ ) erhielt man analog durch Cyclodialkylierung von Benzylcyanid mit 1,4-Dibrombutan mit 55% Reinausb. (Sdp. 93°C/0.5 Torr;  $n_D^{20}$  1.5338). Verseifung lieferte 84% 1-Phenyl-1-cyclopentancarbonsäure (**3b**,  $n = 5$ ) mit Schmp. 160°C (Lit.<sup>12c)</sup>; Schmp. 158–159°C).

1-Phenyl-1-cyclohexarbonitril (**3a**,  $n = 6$ ) wurde aus Benzylcyanid und 1,5-Dibrompentan in *tert*-Butylalkohol mit Kalium-*tert*-butylat<sup>21)</sup> mit 82% Ausb. rein erhalten. Sdp. 112°C/1.5 Torr (Lit.<sup>12d)</sup>; Sdp. 125–127°C/3 Torr;  $n_D^{21}$  1.5324 (Lit.<sup>21)</sup>;  $n_D^{22}$  1.5327). Durch Verseifung war **3b** ( $n = 6$ ) in 91proz. Ausb. mit Schmp. 120–121°C (Lit.<sup>22)</sup>; Schmp. 121 bis 122°C) zugänglich.

1-Phenyl-1-cycloheptancarbonsäure (**3b**,  $n = 7$ ) mußte durch eine mehrstufige Synthese dargestellt werden.

7-Brom-1-phenyl-1-heptarbonitril: Zu 0.5 Liter flüss. Ammoniak und 1.21 mol frisch dargestelltem NaNH<sub>2</sub> wurden unter Stickstoff und kräftigem Rühren 141 g (1.21 mol) Benzylcyanid in 500 ml absol. Äther eingetropft. Nach Abdampfen des Ammoniaks erhitzte man kurz zum Siedepunkt des Äthers und füllte die Suspension in einen Tropftrichter, in dem durch magnetisches Rühren für gute Durchmischung gesorgt war. Diese Mischung tropfte man portionsweise zu einer Lösung von 464 g (1.90 mol) 1,6-Dibromhexan in 750 ml absol. Äther. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wurde mit Wasser hydrolysiert und die organische Phase destilliert. Man isolierte 120 g (35%) gaschromatographisch einheitliches 7-Brom-1-phenyl-1-heptarbonitril mit Sdp. 157–160°C/0.4 Torr und  $n_D^{21}$  1.5304.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>BrN (280.2) Ber. C 60.01 H 6.47 Br 28.52 N 4.99

Gef. C 60.81 H 6.43 Br 27.59 N 4.97

Mol.-Masse 280 (osmometr. in Benzol)

<sup>21)</sup> A. W. Weston, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2345 (1946).

<sup>22)</sup> T. H. Vaughn, R. R. Vogt und J. A. Niewland, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2120 (1934); J. E. Wilt und H. Philipp, J. Org. Chem. **24**, 616 (1959).

Die gleiche Verbindung wurde auch aus 1,6-Hexandiol über 6-Benzoyloxy-1-hexanol, 6-Benzoyloxy-1-bromhexan, 7-Benzoyloxy-1-phenyl-1-heptancarbonitril und 7-Hydroxy-1-phenyl-1-heptancarbonitril unabhängig dargestellt<sup>23)</sup>.

Zur Cyclisierung wurden in einer Cyclisierungsapparatur<sup>24)</sup> 61.8 g (0.22 mol) des Nitrils in 250 ml absol. *tert*-Butylalkohol in 48 h zu einer siedenden und kräftig gerührten Lösung von 12.5 g (0.32 mol) Kalium in 3.0 Liter *tert*-Butylalkohol getropft. Nach weiteren 12 h Sieden wurden durch übliche Aufarbeitung und Kolonnendestillation 12.7 g **3a** ( $n = 7$ ) mit Sdp. 127°C/2.5 Torr isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit war über 90 %. Eine 99 % reine Probe zeigte  $n_D^{20}$  1.5358.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  2.6–2.8 (m, 5H), 7.8–8.4 (m, 12H).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N (199.3) Ber. C 84.40 H 8.60 N 7.03 Gef. C 84.58 H 8.47 N 6.96

Die cyclische Struktur folgt auch aus der linearen Beziehung zwischen dem log Retentionszeit (2 m Silikonfett DC 15%, 160°C) und der Ringgröße für die Nitrile **3a** ( $n = 3-7$ ).

Durch Verseifung von **3a** ( $n = 7$ ) mit KOH in Diglykol erhielt man 93 % 1-Phenyl-1-cycloheptancarbonsäure (**3b**,  $n = 7$ ) mit Schmp. 133°C (Lit.<sup>25)</sup>; Schmp. 85.5–86°C).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  0.3–0.7 (1H), 2.55 (5H), 7.2–8.0 (4H), 8.35 (8H). — MS (70 eV): 218 (M<sup>+</sup>); 173 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>); 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3) Ber. C 77.06 H 8.31 Gef. C 77.25 H 8.28

#### 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonylchloride **3c**

Die Darstellung der Säurechloride **3c** erfolgte durch 3stdg. Behandlung von **3b** mit einem Überschuß Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid bei 25–60°C. Ausbb. und physikalische Konstanten finden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonylchloride **3c**

$n$	Sdp. (°C/Torr) Gef.	Lit. <sup>12c)</sup>	$\nu(\text{C=O})$ CCl <sub>4</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Ausb. (%)
3	76/0.4	96–97/0.8	1782	92
4	108/1	—	1786	97
5	140/1	73–74/0.3	1780	97
6	107/0.1	126–127/2	1780	94
7	133/0.25	—	1780	85

#### 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c**

1 Mol-Äquiv. Säurechlorid wurde mit je 2 Mol-Äquiv. absol. Pyridin und absol. *tert*-Butylhydroperoxid in 0.25 M Methylenchlorid-Lösung bei 0°C zur Reaktion gebracht. Nach 6 h bei 0°C wurde mit Wasser, 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verd. Natriumcarbonat-Lösung neutral gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität I) bei 0°C chromatographiert. Durch Abziehen des Solvens i. Vak. wurden die reinen Peroxysäureester **1c** isoliert.

<sup>23)</sup> Dissertation J. Bonnekessel, Univ. Münster 1973.

<sup>24)</sup> Fa. Normag.

<sup>25)</sup> J. W. Wilt und D. D. Roberts, J. Org. Chem. **27**, 3434 (1962), synthetisierten **3b** ( $n = 7$ ) durch Barbier-Wieland-Abbau von (1-Phenylcycloheptyl)essigsäure ohne Isolierung von Zwischenprodukten.

Die Reaktionszeiten mußten für **1c** mit  $n = 5$  (20 h),  $n = 6$  (30 h, 0.4 M Methylenchlorid-Lösung) und  $n = 7$  (30 h) zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes erhöht werden. Ausbb., Analysen und physikalische Eigenschaften sind in Tab. 5 beschrieben.

Tab. 5. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der 1-Phenyl-1-cycloalkan-peroxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c**

n	$\nu(\text{C}=\text{O})^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	O
3 <sup>a)</sup>	1758	85	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (234.3)	Ber. 71.77 Gef. 71.70	7.74 7.23	— —
4	1765	96	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (248.3)	Ber. 72.55 Gef. 72.58	8.12 8.04	19.33 19.16
5	1765	68	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262.3)	Ber. 73.25 Gef. 73.67	8.45 8.37	18.30 18.13
6	1761	72	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (276.4)	Ber. 73.88 Gef. 74.61	8.75 8.75	17.37 15.17 <sup>c)</sup>
7	1765	46	d)	Ber. — Gef. —	— —	— —

a) Schmp. 38°C.

b) In  $\text{CCl}_4$ .

c) 0.6% Asche, 1.05% Cl.

d) Wegen der geringen thermischen Stabilität konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

### 1-Phenylcycloalkylamine **3d**

1-Phenylcyclopropylamin (**3d**,  $n = 3$ ): 10.0 g (55.3 mmol) 1-Phenyl-1-cyclopropan-carbonylchlorid (**3c**,  $n = 3$ ) wurden mit 4.2 g (65 mmol) aktiviertem Natriumazid<sup>26)</sup> in 40 ml trockenem Xylol unter Rühren langsam auf 80°C erwärmt. In einer angeschlossenen Gasbürette wurde dabei die Bildung von 1.2 Liter Stickstoff gemessen. Nach 1 weiteren h bei 110°C ließ man abkühlen und filtrierte vom anorganischen Material ab. Im IR-Spektrum stellte man die Isocyanatbande bei 2310  $\text{cm}^{-1}$ , aber keine Carbonylabsorption des Säurechlorids mehr fest. Anschließend fügte man 40 ml konz. Salzsäure zu und erhitzte auf 70°C, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet war, und schließlich noch 1 h auf 100°C. Das Amin wurde durch Extraktion in 4 N HCl aufgenommen, mit 10 N NaOH in Freiheit gesetzt und mit Petroläther (40–60°C) extrahiert. Nach Trocknen mit festem KOH isolierte man durch Destillation 5.30 g (72%) **3d** ( $n = 3$ ) mit Sdp. 105°C/24 Torr.

Dibenzoylderivat: Schmp. 149°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (341.4) Ber. C 80.92 H 5.61 N 4.10 Gef. C 80.97 H 5.69 N 4.06

Das Amin **3d** ( $n = 3$ ) wurde auch durch Hofmann-Abbau dargestellt. Hierzu wurde aus **3c** ( $n = 3$ ) mit konz. Ammoniak 1-Phenylcyclopropan-1-carboxamid mit 91% Ausb. bereitet. Schmp. 101–102°C (Lit.<sup>12b)</sup>; Schmp. 100–101°C).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$  (161.2) Ber. C 74.55 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.60 H 7.03 N 8.67

Eine bei 0°C bereitete Lösung von 6.15 g (0.11 mol) KOH und 3.50 g (22 mmol) Brom in 20 ml Wasser fügte man innerhalb 10 min zu der Suspension von 2.92 g (18 mmol) pulverisierten Amids in 25 ml Eiswasser ohne die Temperatur über 3°C zu erhöhen. Nach weiteren 30 min bei 3°C und 12 h bei Raumtemp. isolierte man **3d** ( $n = 3$ ) durch Wasserdampfdestillation und übliche Aufarbeitung mit 70% Ausb., Sdp. 40°C/0.4 Torr.

<sup>26)</sup> C. Naegeli, L. Grüntuch und P. Lendorff, *Helv. Chim. Acta* **12**, 227 (1929).

*1-Phenylcyclobutylamin* (**3d**,  $n = 4$ ) wurde aus **3c** ( $n = 4$ ) wie oben beschrieben durch Curtius-Abbau mit 75% Ausb. mit Sdp. 69°C/0.2 Torr erhalten.

*Dibenzoylderivat*: Schmp. 176°C.

$C_{24}H_{21}NO_2$  (355.4) Ber. C 81.10 H 5.96 N 3.94 Gef. C 80.89 H 5.94 N 3.84

*1-Phenylcyclopentylamin* (**3d**,  $n = 5$ ) wurde entsprechend mit 78% Ausb. dargestellt. Sdp. 80°C/0.05 Torr.

*Benzoylderivat*: Schmp. 171°C.

$C_{18}H_{19}NO$  (265.4) Ber. C 81.47 H 7.22 N 5.28 Gef. C 82.08 H 7.27 N 5.00

*1-Phenylcyclohexylamin* (**3d**,  $n = 6$ ) wurde entsprechend mit 60% Ausb. durch Curtius-Abbau dargestellt. Sdp. 87–89°C/0.1 Torr.

*Benzoylderivat*: Schmp. 162°C.

$C_{19}H_{21}NO$  (279.4) Ber. C 81.69 H 7.59 N 4.99 Gef. C 81.53 H 7.74 N 4.80

*1-Phenylcycloheptylamin* (**3d**,  $n = 7$ ) erhielt man entsprechend mit 64% Ausb., Sdp. 93°C/0.1 Torr.

*Benzoylderivat*: Schmp. 152°C.

$C_{20}H_{23}NO$  (293.4) Ber. C 81.90 H 7.90 N 4.77 Gef. C 82.37 H 8.09 N 4.77

*1,1'-Diphenylazocycloalkane 2c*

*1,1'-Diphenylazocyclopropan* (**2c**,  $n = 3$ ): In 25 ml absol. Methylchlorid wurden bei –85°C 3.56 g (45 mmol) absol. aminfreies Pyridin und 1.0 ml (15 mmol)  $JF_5$ <sup>27)</sup> vorgelegt. Unter Rühren wurden 1.70 g (12.7 mmol) **3d** ( $n = 3$ ) in 2.0 ml  $CH_2Cl_2$ , vorgekühlt auf –80°C, unter Feuchtigkeitsausschluß rasch zugefügt. Nach etwa 10 min ließ man die Reaktionslösung langsam (1°C pro min) auf Raumtemp. kommen. Es wurde mit 80 ml Äther versetzt und mit Wasser, 1 N HCl, Wasser, 25proz. Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde i. Vak. das Solvens und schließlich entstandenes Benzonitril bei 0.1 Torr und 50°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Durch mehrfache Chromatographie des Rückstandes in Petroläther/Methylchlorid (2:1) an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) erhielt man 0.15 g (9%) **2c** ( $n = 3$ ) gaschromatographisch rein.

UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  365 nm ( $\epsilon = 32.4$ ). — MS (70 eV): 262 ( $M^+$ ); 117 ( $C_6H_5-C_3H_5$ ).

$C_{18}H_{18}N_2$  (262.4) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.02 H 7.08 N 10.06

*1,1'-Diphenylazocyclobutan* (**2c**,  $n = 4$ ): Die Synthese wurde wie oben beschrieben, aber zwischen –25 und –5°C durchgeführt. Ausb. 40% blaßgelbe Kristalle.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  362 nm ( $\epsilon = 32.3$ ).

$C_{20}H_{22}N_2$  (290.4) Ber. C 82.74 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.61 H 7.68 N 9.47

*1,1'-Diphenylazocyclopentan* (**2c**,  $n = 5$ ) erhielt man in gleicher Weise. Die Aufarbeitung wurde strikt unterhalb 0°C vorgenommen. Ausb. 53% blaßgelbe Kristalle.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  370 nm ( $\epsilon = 19.2$ ). Wegen der geringen Stabilität von **2c** ( $n = 5$ ) konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

*1,1'-Diphenylazocyclohexan* (**2c**,  $n = 6$ ) wurde mit 28% Ausb. durch  $JF_5$ -Oxidation von **3d** ( $n = 6$ ) in blaßgelben Kristallen erhalten.

UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  380 nm ( $\epsilon = 54.9$ ).

$C_{24}H_{30}N_2$  (346.5) Ber. C 83.21 H 8.73 N 8.08 Gef. C 83.22 H 8.78 N 8.05

<sup>27)</sup> T. E. Stevens, J. Org. Chem. **26**, 2531 (1961); J. R. Shelton, J. F. Gormish, C. K. Liang, P. L. Samuel, P. Kovacic und L. W. Haynes, Can. J. Chem. **46**, 1149 (1968); S. F. Nelson und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 137 (1966).

*1,1'-Diphenylazocycloheptan* (**2c**,  $n = 7$ ): Die Darstellung durch  $\text{JF}_5$ -Oxidation von **3d** ( $n = 7$ ) erfolgte bei  $-40^\circ\text{C}$ , die Aufarbeitung bei  $-15^\circ\text{C}$ . Die wäßrigen Waschlösungen wurden daher mit Kochsalz zur Gefrierpunktniedrigung gesättigt. Ausb. 41 % blaßgelbe Kristalle.

UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  370 nm ( $\epsilon = 49.0$ ).

Wegen der geringen Stabilität konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Aus den Lösungen der kinetischen Messungen (s. unten) in Benzol wurde durch Chromatographie (Petroläther/Methylenchlorid 10:1) an Kieselgur mit 10 % Wasser *1,1'-Diphenylbicycloheptyl* mit Schmp.  $143-144^\circ\text{C}$  isoliert<sup>28)</sup>.

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}$  (346.6) Ber. C 90.11 H 9.89 Gef. C 89.82 H 9.99

### Analyse der Zerfallsprodukte

#### a) Thermolyseprodukte der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-tert-butylester **1c**

Die Thermolyse wurde in zugeschmolzenen Ampullen über 10 Halbwertszeiten unter  $\text{N}_2$  durchgeführt.  $\text{CO}_2$  wurde wie früher beschrieben<sup>29)</sup> durch Adsorption an Natronasbest bestimmt. Aceton und *tert*-Butylalkohol analysierte man quantitativ gaschromatographisch an einer 2 m-Trikresylphosphatsäule (17 % auf Kieselgur) mit *n*-Hexan als innerem Standard. Die weiteren in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurden qualitativ durch Retentionszeitvergleich mit authent. Proben, teilweise unter Heranziehung der Retentionszeit-Beziehung innerhalb homologer Reihen<sup>17)</sup> bzw. durch den Vergleich mit den einfacheren Produktspektren der Thermolysen der Azoalkane **2c** sowie durch GC-MS-Kopplungsexperimente (für **4** und **10**) analysiert. Die quantitative Analyse erfolgte gaschromatographisch (SE 30, 1 % auf Chromosorb) im Perkin-Elmer-Fraktometer F20 mit angeschlossenen Integrator (Varian-Aerograph Modell 475 oder 477). Falls keine Vergleichsproben zur Verfügung standen, wurde die Konstanz des Flächenfaktors innerhalb homologer Reihen angenommen. Als innerer Standard diente Bibenzyl. Folgende Vergleichsproben<sup>28)</sup> standen zur Verfügung:

**7** ( $n = 5-7$ ); **8** ( $n = 4-7$ ); **9** ( $n = 5-7$ ). Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1, Einzelheiten in Lit.<sup>23)</sup>.

#### b) Thermolyseprodukte der 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c**

Die Analyse der Zerfallsprodukte der Azoalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) wurde, wie bei den Peroxysäureestern **1c** beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2. Einem Teil der über 10 Halbwertszeiten durchgeführten Thermolysen wurden 20 Mol-Äquiv. Thiophenol zugesetzt.

*1,1'-Diphenylazocyclopropan* (**2c**,  $n = 3$ ) wurde in Benzol und Äthylbenzol in einer zugeschmolzenen Ampulle 27 min auf  $185^\circ\text{C}$  bzw. 62 min auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Neben restlichem **2c** ( $n = 3$ ) war lt. Gaschromatogramm (1 m SE 30, 1 % auf Kieselgur) nur ein Hauptprodukt höherer Retentionszeit entstanden. Durch Kombination mit den kinetischen Daten errechnete sich der Flächenfaktor von beiden Substanzen zu 1.0. Das Hauptprodukt war also fast quantitativ entstanden. Nach 24stdg. Thermolyse von 32 mg **2c** ( $n = 3$ ) in 1 ml Benzol auf  $165^\circ\text{C}$  erhielt man durch Einengen i. Vak. ein dunkelgelbes Öl, das im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) eine starke Bande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) besaß und im UV-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) bei 410 nm stark absorbierte. Durch GC-MS-Kopplung wurde das Massenspektrum aufgenommen, das u. a. folgende Peaks enthielt: 262 ( $\text{M}^+$ ); 261 ( $\text{M} - 1$ , Basispeak); 158 ( $\text{M} - 104$ ); 145 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ); 117 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_4$ ); 103 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , gleiche Intensität wie Basispeak).

<sup>28)</sup> Herrn Dipl.-Chem. H.-D. Beckhaus sei für die Durchführung dieser Arbeiten und die Bereitstellung von Vergleichsproben gedankt.

<sup>29)</sup> C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).

Tab. 6. Kinetik der Thermolyse der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** ( $n = 3-7$ ) (0.04 mol/l Äthylbenzol) und 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** ( $n = 3-7$ ) (0.05 mol/l Benzol oder Äthylbenzol)

Nr.	$T$ (°C)	gemessen bei	1. Ordnung bis % Umsatz	$10^4 k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)
<b>1c</b> ( $n = 3$ )	120.0	1759 cm <sup>-1</sup>	95	2.49	35.2	14
	130.0	1759 cm <sup>-1</sup>	90	7.49		
	140.0	1759 cm <sup>-1</sup>	85	22.2		
<b>1c</b> ( $n = 4$ )	60.0	1765 cm <sup>-1</sup>	90	3.62	—	—
<b>1c</b> ( $n = 5$ )	60.0	1765 cm <sup>-1</sup>	100	15.2		
<b>1c</b> ( $n = 6$ )	60.0	1765 cm <sup>-1</sup>	90	19.0		
<b>1c</b> ( $n = 7$ )	60.0	1763 cm <sup>-1</sup>	80	27.5		
<b>2c</b> ( $n = 3$ ) <sup>b)</sup>	165.0	a)	> 50	0.96	32.3	-4
<b>2c</b> ( $n = 3$ ) <sup>c)</sup>	170.0	a)	80	1.67		
<b>2c</b> ( $n = 3$ ) <sup>b)</sup>	175.0	a)	90	2.21		
<b>2c</b> ( $n = 3$ ) <sup>c)</sup>	180.0	a)	90	3.48		
<b>2c</b> ( $n = 3$ ) <sup>b)</sup>	185.0	a)	90	5.09		
<b>2c</b> ( $n = 4$ ) <sup>c)</sup>	63.2	372 nm	90	0.082	29.2	5
	73.8			0.35		
	79.1			0.69		
	82.7			0.99		
	87.7			1.69		
<b>2c</b> ( $n = 5$ ) <sup>b)</sup>	29.5	370 nm	90	3.16	24.6	7
	32.2			4.55		
	40.0			12.4		
	40.4			13.0		
	49.9			43.1		
<b>2c</b> ( $n = 6$ ) <sup>b)</sup>	50.0	385 nm	90	46.8	30.0	14
	45.5			0.252		
	50.5			0.529		
	54.0			0.874		
	65.9			5.06		
<b>2c</b> ( $n = 7$ ) <sup>b)</sup>	69.7	370 nm	90	7.12	23.4	5
	16.2			1.65		
	20.8			3.22		
	24.8			5.52		
	30.6			9.82		
	33.4			16.6		
	39.6			39.8		
	41.1			45.2		

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch gemessen.

<sup>b)</sup> In Benzol.

<sup>c)</sup> In Äthylbenzol.

### Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden wie früher beschrieben durchgeführt. Der Peroxy-säureester-Zerfall wurde anhand der Abnahme der Carbonylbande im IR-Spektrum verfolgt<sup>19)</sup>, die Thermolyse der Azoalkane **2c** ( $n = 4-7$ ) UV-spektroskopisch<sup>5)</sup>, die Isomerisierung des 1,1'-Diphenylazocyclopropans **2c** ( $n = 3$ ) gaschromatographisch<sup>5)</sup>. Die Auswertung erfolgte graphisch und rechnerisch, die Ermittlung der Aktivierungsparameter mit dem Rechenprogramm Arrhey. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 6.