

HOMOALLYLUMLAGERUNGEN BEI PYROLYSEREAKTIONEN

M. HANACK, H.-J. SCHNEIDER und H. SCHNEIDER-BERNLÖHR
Chemisches Institut der Universität Tübingen*

(Received in Germany 2 August 1966; accepted for publication 31 August 1966)

Zusammenfassung—Die Pyrolyse von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallylestern der Struktur I, II und III verläuft unter weitgehender Isomerisierung zu den bisher unbekannten Olefinen IV und V neben VI und VII. Die Isomerisierung nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur ab. Die Pyrolysegeschwindigkeiten von I, II und III lassen sich qualitativ mit Solvolysesgeschwindigkeiten ähnlicher Systeme mit Nachbargruppenwirkung vergleichen. Die Ergebnisse werden mit einem von der Struktur des Esters abhängigen ionischen Anteil am Pyrolysemechanismus interpretiert.

Abstract—The pyrolysis of cyclopropylmethyl-, cyclobutyl and homoallylesters of structures I, II and III proceeds largely through isomerization to the previously unknown olefines IV and V, but gives in addition olefine VI and VII. The isomerization decreases with increasing pyrolysis temperature. The velocity of pyrolysis of I, II and III can also be qualitatively compared with the velocity of solvolysis of similar systems with an anchimeric assistance. The results have been interpreted with a partial ionic pyrolysis mechanism related to the structure of the esters.

EINLEITUNG

PYROLYSEREAKTIONEN von Carbonestern sind in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren ausführlich untersucht worden.¹ Die meist in guten Ausbeuten zu Olefin und Säure führende thermische Zersetzung der Carbonester besitzt eine gewisse präparative Bedeutung für die Synthese von Olefinen.² Während andere zu Olefinen führende Eliminierungsreaktionen wie z.B. die säurekatalysierte Dehydratisierung von Alkoholen oft isomerisierte Produkte ergeben, treten bei der Esterpyrolyse Umlagerungsreaktionen von Ausnahmefällen abgesehen nicht auf. Der Mechanismus der monomolekular ablaufenden Esterpyrolyse wurde auf verschiedene Weise gedeutet. Allgemein gilt heute ein cyclischer, "concerted" Mechanismus als der wahrscheinlichste,¹ bei dem die C_α—O- und C_β—H-Bindungen ohne wesentliche Ladungstrennung synchron gespalten werden.³

In Übereinstimmung damit stehen folgende Beobachtungen: Die Pyrolyse von Carbonestern verläuft, von wenigen speziellen Ausnahmen abgesehen, bevorzugt unter *cis*-Eliminierung.^{1,4} Die relative Zusammensetzung der Reaktionsprodukte kann aufgrund von sterischen, statistischen und thermodynamischen Effekten erklärt werden.^{1,4c} β -Deuterierte Carbonester zeigen einen Isotopeneffekt.^{1,4b,5} Die ermittelten

* Herrn Prof. Dr. H. Auterhoff, Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Institutes der Universität Tübingen, danken wir für die Überlassung von Arbeitsplätzen in seinem Institut.

¹ C. H. DePuy und R. W. King, *Chem. Rev.* **60**, 431 (1960).

² M. Hanack und W. Kraus in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (Edited by Eu. Müller) *Bd. 5 Teil 1*, Thieme Stuttgart, in Vorbereitung.

³ C. D. Hurd und F. H. Blunck, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2419 (1938).

^{4a} E. R. Alexander und A. Mudrak, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1810 (1950); ^b D. Y. Curtin und D. B. Kellom, *ibid.* **75**, 6011 (1953); ^c D. H. Froemdsdorf, C. H. Collins, G. S. Hammond und C. H. DePuy, *ibid.* **81**, 643 (1959); ^d R. A. Benkeser, J. J. Hazdra und M. L. Burrous, *ibid.* **81**, 5374 (1959).

⁵ C. H. DePuy, R. W. King und D. H. Froemdsdorf, *Tetrahedron* **7**, 123 (1959).

hohen Werte für k_H/k_D deuten darauf hin, dass die C—H-Bindung im Übergangszustand gelöst wird. In Übereinstimmung mit dem cyclischen Mechanismus steht weiterhin die negative Aktivierungsentropie der Reaktion.

Im Gegensatz zum cyclischen "concerted" Mechanismus wurde der Pyrolysevorgang von verschiedenen Autoren auch mit Hilfe ionischer Zwischenstufen erklärt.⁶⁻⁹ Dabei wird die C_s—O-Bindung im Primärschritt heterolytisch gespalten und ein Ionenpaar gebildet. Dieses kann entweder unter Rückbildung des Esters oder zu Olefin und Säure reagieren.⁷

Einigeder oben angeführten experimentellen Daten lassen sich nach Scheer, Kooyman und Sixma⁷ auch zugunsten eines ionischen Mechanismus' interpretieren. Der beobachtete β -Isotopeneffekt ist dann mit einer Heterolyse in Übereinstimmung zu bringen, wenn die Rückreaktion des Ionenpaares zum Ester sehr viel schneller erfolgt als der Zerfall in Olefin und Säure.⁷

Gegen einen ionischen Mechanismus wurde der im Vergleich zu entsprechenden Carboniumionenreaktionen bei Solvolysen scheinbar geringe Anstieg der Pyrolysegeschwindigkeit beim Übergang von primären zu sekundären und tertiären Estern gewertet.¹ Vergleicht man jedoch die Geschwindigkeiten beider Reaktionen bei gleichen Temperaturen, so ergibt sich infolge der hohen Aktivierungsenergie der Pyrolyse, dass der Effekt des α -Alkylsubstituenten in beiden Fällen derselbe ist.⁷ Allerdings wäre zu berücksichtigen, dass die Lösung der C_s—O-Bindung auch in einem cyclischen Übergangszustand durch α -Alkylsubstituenten erleichtert werden sollte. Der geringe Einfluss von β -Substituenten auf die Geschwindigkeit der Pyrolyse wurde zugunsten eines ionischen Mechanismus' interpretiert.^{6b,7,10} Mit steigender Acidität des Säurerestes wird eine höhere Pyrolysegeschwindigkeit beobachtet,^{1,10-14} was für einen ionischen Anteil spricht.⁷

Legen wir für die Esterpyrolyse einen ionischen Mechanismus der geschilderten Art zugrunde, so muss damit weiterhin sowohl die überwiegende *cis*-Eliminierung als auch die negative Aktivierungsentropie der Reaktion erklärt werden. Ein grundsätzlicher Widerspruch zur Richtung der Eliminierung auf das *cis*- β -Wasserstoffatom hin erhebt sich dann nicht, wenn die Abspaltung aus einem inneren Ionenpaar heraus erfolgt. Anders als bei einer E1-Eliminierung, bei der es zur Ausbildung eines Carboniumions und damit zur völligen Ablösung des Anions kommt, ist im Ionenpaar die Stereochemie der Estergruppierung und damit die Angriffsrichtung auf das *cis*- β -ständige Wasserstoffatom noch weitgehend fixiert. Auch die bei der Kinetik von Pyrolysereaktionen stets ermittelte negative Aktivierungsentropie, die auf einen höheren Ordnungsgrad im Übergangszustand schliessen lässt,

^{6a} A. Maccoll, *Theoretical Organic Chemistry* (Kékulé-Symposium, London 1958) S. 230, Butterworth, London, 1959; ^{6b} E. U. Emovon und A. Maccoll, *J. Chem. Soc.* 227 (1964). ⁷ E. U. Emovon, *J. Chem. Soc. (B)* 588 (1966).

⁸ J. C. Scheer, E. C. Kooyman und F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.* **82**, 1123 (1963).

⁹ C. A. Bunton, K. Khalaeludin und D. Wittaker, *Nature, Lond.* **190**, 715 (1961).

¹ A. Maccoll, in S. Patai *Chemistry of Alkenes* S. 235, Interscience, New York (1964).

¹⁰ vgl. auch G. G. Smith, F. D. Bugley und R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3647 (1961).

¹¹ W. J. Bailey und J. J. Hewitt, *J. Org. Chem.* **21**, 543 (1956).

¹² G. G. Smith und W. H. Wetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 785 (1957).

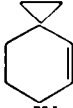
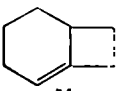
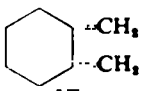
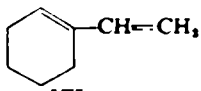
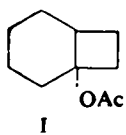
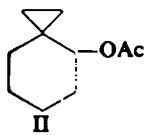
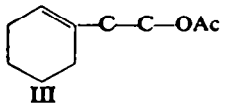
¹³ C. H. DePuy, C. A. Bishop und C. N. Goeters, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2151 (1961).

¹⁴ E. U. Emovon, *J. Chem. Soc.* 1246 (1963).

steht nicht unbedingt im Widerspruch mit der Bildung eines Ionenpaares, da auch dies eine Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade zur Folge haben kann.

Cyclopropan-spiro- und kondensierte Cyclobutanverbindungen sind durch Homoallylumlagerung von Cycloalken-1-yläthylderivaten leicht zugänglich geworden.¹⁵ Die besondere Umlagerungsfähigkeit dieser Systeme bei Solvolysen¹⁶ legte den Gedanken nahe, auch ihr Verhalten bei Reaktionen zu untersuchen, die ohne Ausbildung von Carboniumionen verlaufen sollen.

Die Pyrolyse der Acetate I und II könnte einen einfachen Zugang zu hochgespannten Bicyclooctenen (z.B. V) bzw. zum Spiroocten (IV) eröffnen. Wie sich jedoch zeigte, treten bei der thermischen Spaltung der Ester I und II und des Homoallylderivates III weitgehende Umlagerungen zu den isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffen IV bis VII ein, wobei die Produktzusammensetzung in charakteristischer Weise von der Pyrolysetemperatur abhängt. Auch die Pyrolyse von *p*-Nitrobenzoaten und Tosylaten verlief unter Umlagerung.

	Pyrolyse- temperatur*	 IV	 V	 VI	 VII
 I	240°	80%	7%	0%	12%
	480°	9	50	21	19
 II	320°	95	4	0	1
 III	330°	26	0	0	74
	490°	14	0	0	85

* Weitere Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen im experimentellen Teil.

METHODEN UND ERGEBNISSE

Präparative Pyrolysen

Die Pyrolyse der *p*-Nitrobenzoate von Spiro(2.5)octan-4-ol (Δ II) und Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol (Δ I) wurde zunächst in der Absicht unternommen, die bisher unbekannten und auf anderem Wege vermutlich nur schwer zugänglichen Olefine Spiro(2.5)oct-4-en(IV) und Bicyclo(4.2.0)oct-1,2-en(V) zu erhalten. Die Ester waren aus den Alkoholen und *p*-Nitrobenzoylchlorid bei vorsichtiger Arbeitsweise ohne Schwierigkeiten zu gewinnen und mit dem im experimentellen Teil genauer beschriebenen Verfahren durch einfaches Erhitzen zu pyrolysieren. Das Spiro(2.5)octan-4-yl-*p*-nitrobenzoat

¹⁵ M. Hanack und H.-J. Schneider, *Liebigs Ann.* **686**, 8 (1965).

¹⁶ H. Schneider-Bernlöhr, H.-J. Schneider und M. Hanack, Publikation in Vorbereitung.

(Δ II) lieferte wie erwartet reines Spiro(2.5)oct-4-en (IV). Dagegen entstand aus dem Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-*p*-nitrobenzoat (Δ I) nur 10 bis 20% Bicyclo(4.2.0)oct-1,2-en (V); im wesentlichen war bei der Pyrolyse Umlagerung zum Spiroocten IV und zum Vinylcyclohexen (VII) eingetreten. Auch die wie unten beschrieben im analytischen Masstab durchgeführte thermische Zersetzung des Cyclohexen-1-yl-äthyl-tosylates (Δ III) verlief zu 50% unter Umlagerung zum Spiro(2.5)oct-4-en (IV).

Die Pyrolyse der aus den Alkoholen und Acetylchlorid in guter Ausbeute zugänglichen Acetate I, II und III wurde sowohl im präparativen wie analytischen Masstab durchgeführt. Das normalerweise mit Erfolg verwendete Pyrolyseverfahren, bei dem der Ester in ein mit Füllkörpern versehenes Rohr unter Stickstoff eingetropft wird, bewährte sich nicht. Infolge der hohen Lokalkonzentration von noch nicht verdampften Ester, Essigsäure und Zersetzungsprodukten an der Eintropfstelle und der schwer kontrollierbaren Kontaktdauer der Produkte in der heißen Zone kommt es bei empfindlichen Acetaten und hochgespannten Olefinen zu unerwünschten Sekundärreaktionen. Das Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) lieferte die Olefine IV bis VII nur in 15% Rohausbeute neben etwa 10 weiteren meist leichtflüchtigen Produkten. Durch eine einfache und schonende Pyrolysemethode unter Benutzung des Ofenteiles eines Gaschromatographen konnte die Ausbeute an IV bis VII auf 70% erhöht und die undefinierte Bildung von Nebenprodukten verhindert werden. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem vorher genannten dadurch, dass das Acetat (auch Lösungen anderer Ester) so in ein heißes Rohr eingeführt wird, dass die Probe vor der eigentlichen Pyrolyse weitgehend verdampft bzw. fein verteilt wird, wobei die Verweilzeit in der heißen Zone genau kontrolliert werden kann. Dabei entstanden in vom Ausgangssystem und Pyrolysetemperatur abhängigen wechselnden Anteilen die vier Olefine IV bis VII, daneben etwa 3–5% weitere Produkte, die infolge ihrer geringen Menge bzw. schlechten Trennbarkeit nicht untersucht wurden. Da die Isolierung der Olefine in reiner Form durch fraktionierte Destillation nicht erreicht werden konnte, wurden sie durch präparative Gaschromatographie getrennt.

Charakterisierung der Pyrolyseprodukte

Das 1,2-Dimethylcyclohexan (VI) wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat, durch ein Diels–Alder-Addukt sowie durch UV-, IR- und NMR-Spektrum identifiziert.

Das bisher unbekannte Spiro(2.5)oct-4-en (IV) zeigte ein UV-Max. bei $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,87$), was für Vinylcyclopropane von einer in Bezug auf die UV-Aktivität optimalen Konformation¹⁷ typisch ist. Weiterhin wurden im IR-Spektrum die Banden des Dreiringes wie einer dazu konjugierten Doppelbindung und ein in τ -Werten und Kopplungskonstanten mit der Cyclopropan-olefin-Struktur (IV) übereinstimmendes NMR-Spektrum gefunden. Die Hydrierung des Olefins IV mit aktiviertem Platin als Katalysator in Äther bei 20° und bei 0° verlief stets unter Bildung von mehreren Produkten mit kürzeren Retentionszeiten im Gaschromatogramm, bei denen vermutlich der Dreiring aufhydriert wurde. Erst durch Verwendung des unpolaren *n*-Pentans als Lösungsmittel bei der Hydrierung wurde ein einheitlicher Kohlenwasserstoff isoliert, dessen IR-Spektrum mit dem des gesättigten Spiro(2.5)octans¹⁸ übereinstimmte.

¹⁷ C. A. Grob und J. Hostynek, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1676 (1963).

¹⁸ Sadtler-Katalog Nr. 3793; ref. F. S. Bridson-Jones, G. D. Buckley, L. H. Cross und A. P. Driver, *J. Chem. Soc.* 2999 (1951).

Das IR-Spektrum des Bicyclo(4.2.0)oct-1,2-ens (V) enthält schwache Banden der einzigen olefinischen C—H-Gruppe; die $\nu_{C=C}$ -Schwingung bei 1601 cm^{-1} deutet auf eine stark gespannte Doppelbindung hin, schliesst aber das Vorliegen einer Cyclobutenverbindung ebenso aus wie die Tatsache der thermischen Stabilität von V. Das NMR-Spektrum steht in Übereinstimmung mit der Struktur. Ein chemischer Strukturbeweis besteht schliesslich darin, dass bei höheren Temperaturen Bicyclo(4.2.0)octan-4-yl-acetat (I) hauptsächlich zu V pyrolysiert (entsprechendes gilt auch für die anderen Systeme). 1-Vinylcyclohexen (VII) liess sich aufgrund des bekannten UV-sowie des IR-Spektrums zuordnen; das NMR-Spektrum zeigt ein für diese Verbindung besonders charakteristisches Bild. Das Dien wurde ausserdem in Form seines bekannten Umsetzungsproduktes mit Maleinsäureanhydrid identifiziert.

Pyrolysen im analytischen Massstab

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Pyrolyseprodukte von der Natur des Ausgangsesters, von katalytischen Einflüssen und vor allem von der Temperatur, die Prüfung auf eventuell eintretende Sekundärreaktionen und der Vergleich der Pyrolysegeschwindigkeiten erforderten ein möglichst einfaches und reproduzierbares Verfahren zur thermischen Spaltung von Estern in kleinen Mengen. Durch Injizieren des Esters in den entsprechend aufgeheizten Einspritzblock eines Gaschromatographen mit gleichzeitiger Chromatographie an geeigneten Säulen konnte die Pyrolyse und die Produktanalyse in einem kurzen Arbeitsgang vorgenommen werden. Durch Vergleich der verschiedenen Peakflächen, gegebenenfalls mit einem inneren Standard, ist zudem die Pyrolysegeschwindigkeit der isomeren Ester zugänglich; die Reaktionszeit kann eventuell durch kurzfristige Änderung der Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden.

Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte war bei einer Messreihe auf $\pm 1\text{--}2\%$ genau reproduzierbar, d.h. innerhalb der für gaschromatographische Bestimmungen zuerwartenden Fehlergrenzen. Bei Veränderung des Pyrolyserohres im Einspritzblock, z.B. nach Füllen mit Glaswolle ergaben sich dagegen u.U. stark geänderte Mengenverhältnisse, die ihrerseits wieder reproduzierbar waren. Diese Effekte weisen daraufhin, dass auch die Pyrolyse des gasförmigen Esters zumindest teilweise an der heissen Oberfläche stattfindet und dass an der Pyrolyse mehrere Parallelreaktionen beteiligt sind. Die Variation der Pyrolysezeit um das bis zu zehnfache ergab keine Änderung der Produktzusammensetzung. Die thermische Stabilität der Kohlenwasserstoffe IV bis VII wurde zusätzlich durch Gaschromatographie bei Einspritzblocktemperaturen zwischen 70° und 485° geprüft. Erst oberhalb 400° kommt es zu einer langsamen Abnahme des Spiro(2.5)oct-4-ens (IV), die maximal 10% (bezogen auf 100% (IV)) erreicht (dies wurde bei der Ermittlung der primären Produktzusammensetzung berücksichtigt); der Zusatz äquimolarer Mengen Essigsäure ist ohne Einfluss. Auch die eingesetzten Acetate lagerten bei den verwendeten Pyrolysetemperaturen nicht ineinander um.

DISKUSSION

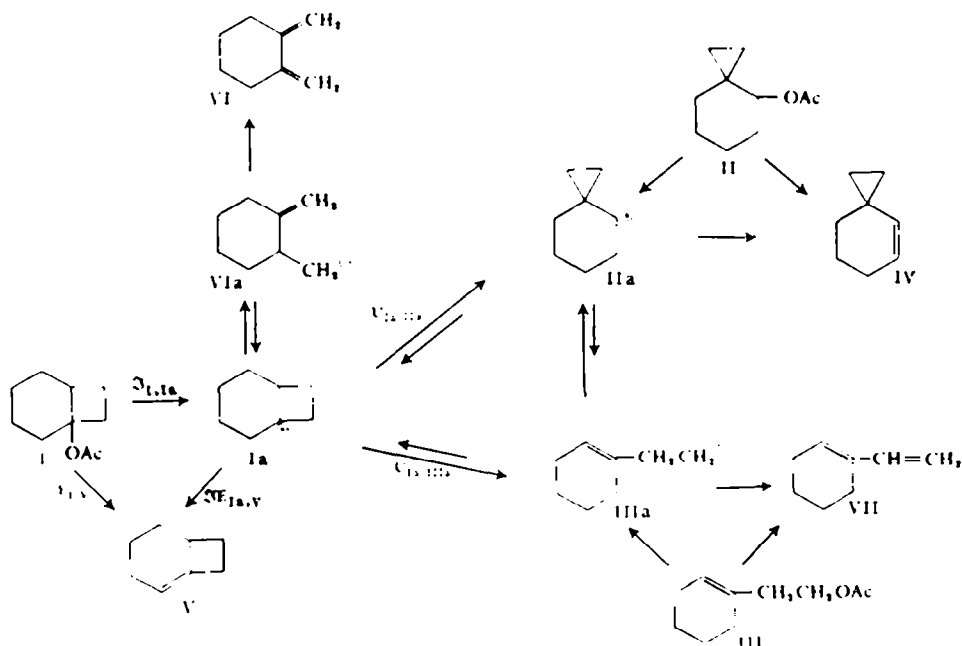
Für den Mechanismus der Esterpyrolyse sind zwei Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von grundsätzlicher Bedeutung:

1. Die isomeren Systeme (I) bis (III) lagern bei der Pyrolyse in einer bis in Einzelheiten parallelen Weise um wie die entsprechenden Tosylate bzw. *p*-Nitrobenzoate bei ihrer bereits an anderer Stelle beschriebenen Solvolyse.^{15,16}

2. Das Ausmass der Isomerisierung wie die Zusammensetzung der umgelagerten Olefine hängt stark von der Pyrolysetemperatur ab.

Carboniumionen als Zwischenstufen der Pyrolyse

Homoallylumlagerungen der beschriebenen Art sind nur über die intermediäre Bildung von Carboniumionen möglich. Da bei dem Synchronmechanismus der Pyrolyse gleichzeitig mit der Lösung der Kohlenstoff-Acetat-Bindung das β -Proton eliminiert wird, kann es dabei nicht zu Umlagerungen kommen. Ein der S_N -Umlagerung entsprechender Mechanismus, bei der die Carboxylgruppe an einem fünf Kohlenstoffatome weiter entfernten Wasserstoff angreifen sollte, ist auszuschliessen; es müsste sich dabei ein achtgliedriger Übergangszustand ausbilden. Ein radikalischer Mechanismus kommt für die Pyrolyse sekundärer und tertiärer Ester nicht in Betracht;¹ eine homolytische Spaltung der Acetate II und III scheidet zudem deswegen aus, weil nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen Cyclopropylmethylradikale selbst unter milden Bedingungen stets zu offenkettigen Homoallylradikalen umlagern.¹⁰ Die tatsächlich beobachteten Umlagerungen bei der Pyrolyse verlaufen jedoch in entgegengesetzter Richtung. Der in Schema 1 dargestellte Reaktionsablauf der Pyrolysen soll an Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden.



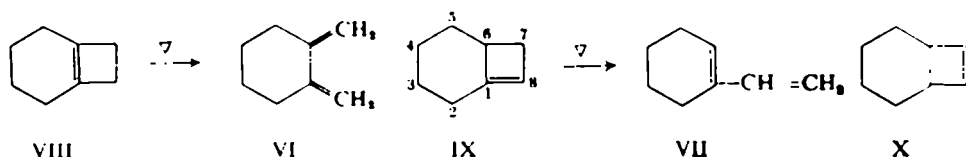
Schema 1

Bei allen hier untersuchten Systemen tritt bei der Pyrolyse in verschiedenem Ausmass auch Eliminierung unter Strukturhaltung ein. Das strukturgleiche Olefin kann sich einerseits in einem normalen Synchroneliminierungsschritt (z.B. $E_{1,v}$) oder

¹⁰ Übersicht s. M. Hanack und H.-J. Schneider, *Fortschr. Chem. Forsch.* im Druck.

auch durch Eliminierung aus dem Ion ($3E_{1a,v}$) gebildet haben. Eine gewisse Entscheidung der gleichbedeutenden Frage, ob *alle* Pyrolysen zunächst unter Bildung von Ionen verlaufen, die dann jedoch nicht umlagern, sondern ein β -Proton eliminieren würden, ist u.U. bereits durch die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Natur des Säurerestes möglich. Mit zunehmender Säurestärke des Restes sollte der Ionisierungsschritt I schneller vor sich gehen als der Synchronabspaltungsschritt E. Da bei der Pyrolyse der Acetate I und II bei gleicher Temperatur ungefähr ebensoviel umgelagerte Olefine entstanden wie bei der Pyrolyse der entsprechenden *p*-Nitrobenzoate, besteht der Primärschritt der Pyrolyse dieser Systeme wahrscheinlich nur in der Ionisierung I. Dies ist für die tertiären Cyclobutylester (Δ I) und die sekundären Cyclopropylmethylester (Δ II) plausibel, da die hier durch Nachbargruppenwirkung sehr geringe Ionisierungsenergie aus den Solvolyseseigenschaften dieser Systeme bekannt ist. Bei der Ionisierung des Homoallylsystems (III) ist dagegen nach den Erfahrungen bei Solvolysen entsprechender Verbindungen nur eine geringfügige "nichtklassische" Unterstützung zu erwarten. Auf eine Interpretation mit Hilfe von Bicyclobutoniumionen wurde verzichtet, da deren Auftreten als alleinige Zwischenstufen bei den untersuchten Systemen aus an anderer Stelle^{15,20} erörterten Gründen unwahrscheinlich ist.

Die Bildung der monocyclischen Diene VI und VII wäre auch durch Cope-Umlagerung der eventuell primär entstehenden Cyclobutene VIII und IX möglich.



Die Valenzisomerisierung von substituierten Cyclobutenen ist an zahlreichen Beispielen in Bezug auf Umlagerungsprodukte^{21,22} und Kinetik²³ untersucht worden. Criegee *et al.* fanden für das Bicyclo(4.2.0)oct-7,8-en (X) eine Umlagerungsgeschwindigkeit von etwa 10^{-4} sec^{-1} bei 250° ;²² die an sich bei diesen Temperaturen geringe Isomerisierungstendenz von alkylierten Cyclobutenen wird durch die Spannung des Gesamtsystems erhöht. Während das Bicyclo(4.2.0)oct-1,8-en (IX) nicht zur Verfügung stand, konnte das von Kirmse und Pook dargestellte isomere VIII²³ mit der im experimentellen Teil geschilderten Methode auf seine Isomerisierungstendenz bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass während jeweils etwa 4 sec bei 185° zu 2%, bei 270° zu 15%, bei 330° zu 90% und bei 410° bereits zu 100% Umlagerung von VIII zu VI eintrat (RG-Konstante bei 250° etwa 10^{-3} sec^{-1}). Bei der Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) bildet sich bereits bei Temperaturen um 250° V , dagegen weder das bei 250° noch weitgehend stabile Bicyclo(4.2.0)oct-1,6-en VIII noch dessen Cope-Umlagerungsprodukt VI. Da die Eliminierung des tertiären C_6 -Protons mindestens so leicht vor sich gehen sollte wie die des C_3 -Protons, ist das intermediäre Auftreten von VIII bei der Pyrolyse nicht

²⁰ M. Hanack und H.-J. Schneider, *Tetrahedron* **20**, 1863 (1964).

²¹ E. Vogel, *Angew. Chem.* **66**, 640 (1954).

²² R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H.-A. Brune, *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965).

²³ W. Kirmse und K. H. Pook, *Angew. Chem.* **78**, 603 (1966). Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Kirmse, Marburg, für die Überlassung einer Probe von Bicyclo(4.2.0)oct-1,6-en.

sehr wahrscheinlich. Jedoch kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass das hochgespannte Cyclobuten VIII erst bei höheren Temperaturen entsteht und dann sofort zu VI umlagert.

Der Einfluss der Temperatur auf die Isomerisierung

Das Mengenverhältnis der isomerisierten Olefine zum strukturgleichen Olefin hängt stark von der Pyrolysetemperatur ab; bei höheren Temperaturen nimmt die Abspaltung unter Strukturhaltung zu. Daraus kann zunächst gefolgert werden, dass an der Gesamtreaktion mindestens zwei konkurrierende Parallelreaktionen beteiligt sind. Die zum strukturgleichen Kohlenwasserstoff führende Reaktion muss dabei jeweils eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie besitzen als die "Isomerisierungsreaktion".

Für zwei einfache Simultanreaktionen mit den RG-Konstanten k_1 und k_2 und den Aktivierungsenergien F_1^\ddagger und F_2^\ddagger gilt:

$k_1 = z \cdot \exp(-F_1^\ddagger/RT)$ und $k_2 = z \cdot \exp(-F_2^\ddagger/RT)$, daraus:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\exp(-F_1^\ddagger/RT)}{\exp(-F_2^\ddagger/RT)} = \exp(F_2^\ddagger - F_1^\ddagger)/RT$$

$$\text{oder } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{(F_2^\ddagger - F_1^\ddagger)}{RT} = \ln \frac{[A]}{[B]}^{24}$$

da das Verhältnis der Teilgeschwindigkeiten k_1/k_2 mit dem Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte $[A]/[B]$ identisch ist.²⁴ Wenn man das logarithmierte Verhältnis nichtumgelagerte/umgelagerte Olefine (A/B) gegen $1/T$ aufträgt, sollte sich also eine Gerade mit der Steigung $(F_2^\ddagger - F_1^\ddagger)/R \cdot 2,303$ ergeben. Abb. 1 enthält die entsprechende Auswertung der Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I). Aus der Tatsache, dass die Messpunkte auch nicht angenähert auf einer Geraden liegen, muss geschlossen werden, dass nicht nur die konkurrierenden Einzelreaktionen $IE_{Ia,v}$ und $(U_{Ia,IIa} + U_{Ia,IIIa} + U_{Ia,VIIa})$ für die Gesamtreaktion massgebend sind.

Die Abhängigkeit der Isomerisierungstendenz von der Temperatur ist bei der Pyrolyse des Cyclohexen-1-yl-äthylacetates (III) weniger ausgeprägt (s. Tab. im experimentellen Teil). Dies lässt sich qualitativ insofern verstehen, als die Ionisierung hier langsamer, die Abspaltung des allylständigen Protons aber auf jeden Fall schneller verlaufen sollte.

Bei der Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) besteht das Gemisch der isomerisierten Olefine bei niedrigen Temperaturen fast ausschliesslich aus Spiro(2.5)-oct-4-en (IV), bei höheren Temperaturen dagegen weitgehend aus den beiden Homoallylisomeren VI und VII (s. Abb. 2).

Demnach muss auch hier die Gesamtreaktion aus mehreren konkurrierenden Simultanreaktionen gemäss Schema 1 zusammengesetzt sein. Die Reaktion $U_{Ia,IIa}$ zu IIa muss sich durch eine besonders niedrige Aktivierungsenergie auszeichnen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der aus Solvolysen- und Pyrolyseergebnissen wie auch aus Modellbetrachtungen¹⁵ hervorgehenden hohen Stabilität des Cyclopropylmethylkations (IIa). Ebenso lässt sich die bei tieferen Temperaturen bevorzugte Bildung von VI vor VII erklären; die freie Energie des Cyclohexen-1-yl-äthylkations

²⁴ vgl. T. S. Lee in A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions* S. 100 ff. Interscience, New York (1953).

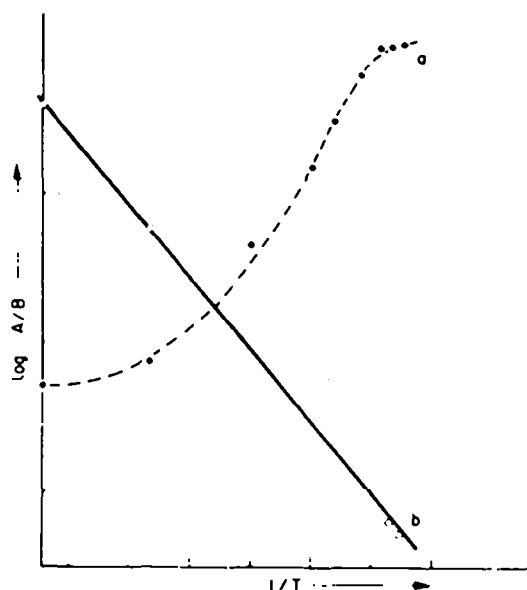


Abb. 1. Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat; Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von (a) nichtumgelagerten zu umgelagerten Olefinen = A/B, (b) Spiro-(2.5)oct-4-en zu 1,2-Dimethylencyclohexan + 1-Vinylcyclohexen = A/B.

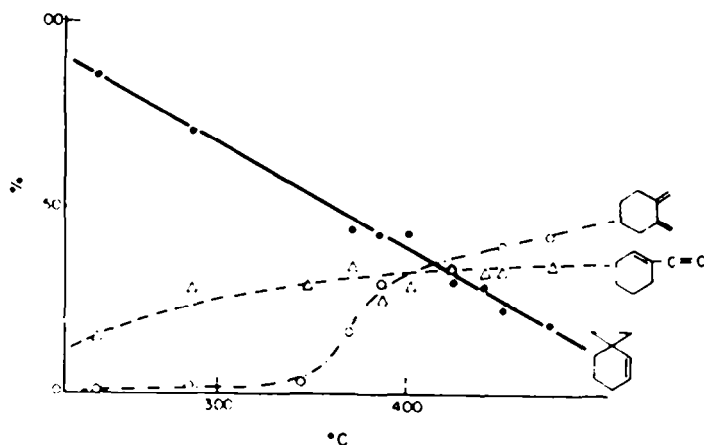


Abb. 2. Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat; Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der isomerisierten Olefine.

(IIIa) liegt aus sterischen Gründen unter der des 2-Methylen-cyclohexyl-1-methylkations (VIa), während die Eliminierungen zu VI bzw. VII ungefähr gleiche Aktivierungsenergien besitzen sollten, da in beiden Fällen ein allylständiges Proton abgespalten wird.

Das oben angegebene Linearisierungsverfahren für die Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzreaktionen und damit der Produktzusammensetzung lässt sich auch hier auf die Pyrolyse von I anwenden. Trägt man $\log IV/[VI + VII] = \log [(A)/(B)]$ gegen $1/T$ auf, so erhält man annähernd eine Gerade mit der Steigung $0,7/(0,3 \cdot 10^{-3})$ (s. Abb. 1). Daraus ergibt sich eine Differenz von $F_2^{\ddagger} - F_1^{\ddagger} \approx 10$ kcal. Um diesen

Betrag sollte die Bildung des Spiro(2.5)octan-4-yl-kations (IIa) gegenüber den Homoallylkationen IIIa und VIa begünstigt sein.

Kinetische Ergebnisse

Wenn es bei der Pyrolyse zu einer auch nur teilweisen Ausbildung von Carbonium-ionen kommt, so sollte sich dies bei Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylsystemen nicht nur in Umlagerungsreaktionen, sondern auch in kinetisch quantitativ erfassbaren Nachbargruppeneffekten zu erkennen geben, wie dies für Solvolysereaktionen schon lange bekannt ist.¹⁹ Einfache Vorversuche, bei denen die Zunahme der Kohlenwasserstoffe bei der Pyrolyse der drei Acetate I, II und III im Gaschromatographen verglichen wurden, zeigten bereits deutlich, dass das Homoallylacetat III langsamer als die beiden isomeren Ester I und II pyrolysiert, während zwischen diesen kein Unterschied festzustellen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, dass Homoallylderivate weniger leicht ein Carbonium-ion ausbilden, ebenso damit, dass das Homoallylacetat III bei der Pyrolyse besonders wenig Umlagerungsprodukte ergibt.

Die auch für die Umlagerung entscheidende Wirkung der Doppelbindung, des Cyclopropan- und Cyclobutanringes auf das funktionelle Kohlenstoffatom während der Pyrolyse der Acetate I, II und III kann nur durch Vergleich mit der Pyrolysegeschwindigkeit entsprechender gesättigter Systeme ohne Nachbargruppe untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die RG-Konstanten jeweils bei drei verschiedenen Reaktionszeiten ermittelt (s. Tab. 1). Da die Messungen nur mit der beschriebenen einfachen Methode im Gaschromatographen durchgeführt werden konnten, sind die Konstanten nur als Näherungswerte anzusehen. Besonders auffallend ist, dass das Homoallylacetat III nur etwa 5 mal langsamer pyrolysiert als die Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylacetate II und I. Bei Solvolysereaktionen entsprechender Derivate beträgt der Faktor mindestens 10^2 ; ausserdem pyrolysieren die bisher untersuchten primären Acetate etwa 100 mal langsamer als sekundäre (s. Tab. 1). Eine Erklärung könnte einerseits darin bestehen, dass die ohnehin durch eine geringere Aktivierungsenergie ausgezeichnete ionische Eliminierung durch die Doppelbindung eine besonders starke Unterstützung erfährt, andererseits darin, dass der bei dem System (III) noch wesentliche Synchron-Eliminierungsprozess durch das allylständige β -Proton ebenfalls beschleunigt wird. Die Doppelbindung in dem einzigen bisher untersuchten Homoallylacetat 1-Acetoxybut-3-en hat auf Pyrolysegeschwindigkeit und -aktivierungsenergie nur einen sehr geringen Einfluss;²⁵ als Pyrolyseprodukte wurden nur Pentadiene isoliert.²⁵ Hydrolysen und Alkoholylen des einfachen Homoallylhalogenides bzw. -tosylates verlaufen in gleicher Weise sowohl ohne Geschwindigkeitserhöhung²⁶ wie ohne Umlagerung.²⁷

Zur Erklärung der hier zunächst ungewöhnlich erscheinenden starken Abnahme des Nachbargruppeneffektes vom primären zum tertiären Acetat (s. Tab. 1) seien die Solvolysengeschwindigkeiten vergleichbarer Verbindungen herangezogen (s. Tab. 2).

Die Absolutkonstanten nehmen in der Reihe vom primären Homoallyl- zum tertiären Cyclobutylsystem zu, wenn man die Solvolysengeschwindigkeiten gleicher

¹⁹ E. U. Emovon und A. Maccoll, *J. Chem. Soc.* 227 (1964).

²⁵ J. D. Roberts und R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2509 (1951).

²⁷ M. Hanack, S. Kang, J. Häffner und K. Görlner, *Liebigs Ann.* 690, 98 (1965).

TABELLE 1. PYROLYSEGESCHWINDIGKEITEN

		380° k(sec ⁻¹)		380° ^a k(sec ⁻¹)	$\frac{k_{\text{unges.}}}{k_{\text{ges.}}} (380^\circ)$
prim.		0.1 · 10 ⁻¹	EtOAc	0.3 · 10 ⁻⁴	<u>10²-10³</u>
sek.		0.4 · 10 ⁻¹	iso-Prop. OAc	0.8 · 10 ⁻³	<u>10</u>
tert.		0.5 · 10 ⁻¹	t-Butyl-OAc	0.2 · 10	<u>10⁻¹</u>

^a berechnet aus Konstanten v. Lit. 7

TABELLE 2. SOLVOLYSEGESCHWINDIGKEITEN

			k(sec ⁻¹)		k(sec ⁻¹)	$\frac{k_{\text{unges.}}}{k_{\text{ges.}}} (50^\circ)$
prim.	HCOOH 50°	CH ₃ -CH ₂ -CHCH ₂ CH ₂ OTs ^a H ₃ C-C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OTs ^a	5 · 10 ⁻⁶	n-Butyl-OTs ^a	8 · 10 ⁻⁷	<u>>10³</u>
sek.	Aceton/H ₂ O 80:20 70°		(10 ⁻⁵) ^b	iso-Prop.-Cl ^c	10 ⁻⁶	<u>~(10³)^b</u>
tert.	EtOH/H ₂ O 50:50 50°		6 · 10 ⁻⁶	t-Butyl-Cl ^d	7 · 10 ⁻⁸	<u>10⁻¹</u>

^a K. L. Servis und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1331 (1965).^b abgeschätzt nach RGK von *p*-Nitrobenzoaten, Lit. 15 und R. A. Snee und A. L. Baron, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 614 (1961). Infolge unsicherer Umrechnungsfaktoren ist nur die ungefähre Größenordnung bestimmbar.^c nach J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1880 (1949).^d s.Lit. 30

Derivate unter gleichen Bedingungen einander gegenüberstellt.* Die Solvolyskonstanten primärer, sekundärer und tertiärer Halogenide ohne Nachbargruppenwirkung wachsen in dieser Reihe jedoch in dem weit größeren Verhältnis von ungefähr 1:10²:10⁶.^{28,29} Dadurch kann es trotz steigenden Absolutkonstanten zu einem

* Um S_N2-Reaktionen möglichst weitgehend auszuschließen, müssen zur Ermittlung von Nachbargruppeneffekten die RG-Konstanten primärer Homoallylssysteme in Ameisensäure benützt werden, während für die Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylverbindungen nur Hydrolyse-Messungen herangezogen werden konnten.

²⁸ vgl. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. L. Martin und O. F. Meigh, *Nature, Lond.* **166**, 679 (1950).²⁹ vgl. A. Streitwieser, jr., *Solvolytic Displacement Reactions* S. 43. McGraw-Hill, New York (1962).

ausgeprägten Abfallen des Nachbargruppeneffektes kommen. Da das untersuchte Homoallylsystem (III) ein primäres funktionelles Kohlenstoffatom enthält, das Cyclopropylcarbinylnsystem (II) ein sekundäres und das Cyclobutylsystem (I) ein tertiäres, ergeben sich in dieser Reihe sinkende Nachbargruppeneffekte. Diese Erscheinung wird besonders betont durch die zehnfach erniedrigte Reaktionsgeschwindigkeit des tertiären Cyclobutyl- im Vergleich zum t-Butylsystem, wie sie Roberts *et al.* für Solvolysen beschrieben und diskutiert haben³⁰ und wie sie nun auch für die Pyrolyse gefunden wurde. Der Grund für die Herabsetzung der Geschwindigkeit dürfte in einer Einschränkung der Ladungsdelokalisierung in den Ionen durch Ladungskonzentrierung am Substitutionsort zu suchen sein;³⁰ in dem resultierenden "klassischen" Cyclobutylkation kommt dann die infolge der I-Spannung zu erwartende höhere Energie und damit langsamere Solvolyse bzw. Pyrolyse zur Geltung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Pyrolyse über den prinzipiell gleichen ionischen Mechanismus erklärt werden kann wie er bereits für die entsprechenden Umlagerungen unter Solvolysebedingungen formuliert wurde.^{15,16} Die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung ist in Einklang mit der Aufteilung der Pyrolyse in Parallelreaktionen über ionische Zwischenstufen. Die kinetischen Nachbargruppeneffekte bei der Pyrolyse stimmen qualitativ mit denen bei der Solvolyse entsprechender Systeme überein.

Die gefundenen Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass die Pyrolyse von Carbonsäureestern sowohl über einen Synchron- wie einen Ionenmechanismus verlaufen kann. Welcher Weg eingeschlagen wird, hängt von der Struktur des Esters ab. Nur wenn der Kohlenstoffrest relativ leicht befähigt ist, ein Carboniumion auszubilden, kann bei der Pyrolyse ein Ionenpaar entstehen. Die Herabsetzung der Ionisierungsenergie kann sowohl durch sterische Faktoren wie durch Nachbargruppenwirkung erreicht werden. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, dass tertiäre Ester, aber auch Cyclopropylmethylester, Cyclobutylester und ähnliche Verbindungen ionisch pyrolysieren, während bei sekundären Estern und solchen mit einer trotz Nachbargruppenwirkung noch erhöhten Ionisierungsenergie (z.B. primäre Homoallylacetate) nebeneinander einen heterolytischen und einen synchronen Pyrolysemechanismus aufweisen. In Analogie zu dem S_N1-Solvolysemechanismus Ingolds und Hughes' würde damit die Annäherung an einen Dissoziationsmechanismus bei der Pyrolyse von der Struktur des Esters abhängen.

Bei der Pyrolyse tertiärer Ester wie zahlreicher anderer Systeme, die bei Solvolysereaktionen entsprechender Derivate umlagern, wäre die erste Voraussetzung für eine Isomerisierung durch die Bildung eines Ions bzw. Ionenpaares gegeben. Wenn es trotzdem nicht zur Umlagerung kommt, so deshalb, weil die Eliminierung des β -Protons schneller eintritt als die Umwandlung in ein isomeres System. Da sich die Homoallylumlagerung durch eine im Vergleich zu den meisten Wagner-Meerwein-Umlagerungen und Hydridverschiebungen besonders niedrige Aktivierungsenergie auszeichnet, ist es verständlich, dass in der vorliegenden Arbeit weitgehende Isomerisierungen bei Pyrolysen gefunden wurden.

³⁰ E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2719 (1961).

Eliminierungen mit Basen

Durch Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure mit Hilfe starker Basen wurde versucht, bei den leicht solvolysierenden *p*-Nitrobenzoaten von Spiro(2.5)octan-4-ol und Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol eine E2-Reaktion zu erzwingen. Bei dieser Eliminierung sollte es primär oder aber synchron mit der Ablösung des Säurerestes zu einer Abspaltung des β -Protons kommen,^{31,32} so dass strukturgleiche Olefine erhalten werden könnten. Jedoch ist auch bei hoher Konzentration an Alkoholaten dann mit einer Umlagerung zu rechnen, wenn die eingesetzten Verbindungen erstens besonders leicht ionisieren und zweitens leicht umlagern.³³ Beide Voraussetzungen sind bei den untersuchten *p*-Nitrobenzoaten gegeben, so dass es unter den angewandten Bedingungen zu ähnlichen Isomerisierungen kam, wie sie bei der Pyrolyse beobachtet wurden.

Die Umsetzung von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-*p*-nitrobenzoat und Spiro(2.5)octan-1-yl-*p*-nitrobenzoat mit Natriumisopropylat³⁴ lieferte neben viel Substitutionsprodukten Spiro(2.5)oct-4-en (IV) sowie andere nur teilweise identifizierte Kohlenwasserstoffe. Die Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure aus dem Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-*p*-nitrobenzoat mit dem aus sterischen Gründen weniger zu Substitutionsreaktionen neigenden 1-Butylcyclohexan-2-ol-kalium³⁵ ergab über 80% Spiro(2.5)oct-4-en (IV), der Rest bestand aus den beschriebenen isomeren Olefinen V, VI und VII. Durch einen Kontrollversuch wurde sichergestellt, dass die Olefine unter den Abspaltungsbedingungen mit starken Basen stabil waren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyrolyse der p-Nitrobenzoate von Spiro(2.5)octan-4-ol und Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol durch trockenes Erhitzen

Die Ester wurden in Mengen von 50 bis 1000 mg in einem Rundkölbchen, das in Schräglage an einem mit Trockeneis gekühlten Kugelrohr befestigt war, mit einem Metallbad erhitzt. Die Apparatur wurde mit Hilfe einer bis über die Oberfläche der Substanz reichenden Kapillare unter trockenem Stickstoff gehalten. Die notwendige Pyrolysetemperatur wurde in Vorversuchen durch Bestimmung des Zersetzungspunktes der Ester in einem Schmelzpunktröhrchen ermittelt. Die Kohlenwasserstoffe konnten dem Kugelrohr mit einer Kapillare in reinem Zustand (evt. etwas verunreinigt mit *p*-Nitrobenzoesäure) entnommen werden. Die *p*-Nitrobenzoate konnten auch in einer Mikrodestillationsapparatur mit Wasserkühlung pyrolysiert werden. Die bei den geringen Mengen nur ungenau zu bestimmenden Ausbeuten lagen durchweg über 50–60%. Das Spiro(2.5)octan-4-yl-*p*-nitrobenzoat ergab in verschiedenen Versuchen bei einer Pyrolysetemperatur von 210–230° durchschnittlich: 92–97% IV, 1–4% V und 2–5% VII. Das Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-*p*-nitrobenzoat ergab bei 210–240° durchschnittlich: 60–80%-IV, 10–20% V und 10–20% VII.

Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) im Pyrolyserohr

In eine Pyrolyseapparatur¹ wurden 1g (5.7 mMol) Acetat bei etwa 550° unter Stickstoff eingetropft, wobei ein dunkelbraunes bis schwarzes Pyrolysat anfiel. Nach Auswaschen der ebenfalls stark mit dunklen Zersetzungsprodukten verunreinigten Säule mit Äther wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und aufgearbeitet. Das Gaschromatogramm zeigte neben den erwarteten Pyrolyseprodukten (45% IV, 17% V, 35% VII und VI) acht weitere Peaks kürzerer Retentionszeit. Rohausbeute an IV, V und VII ~ 13%.

³¹ vgl. C. K. Ingold, *Proc. Chem. Soc.* 265 (1962).

³² vgl. J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* 74, 731 (1962).

³³ vgl. W. Hüchel, R. Bross, O. Fechtig, H. Feltkamp, S. Geiger, M. Hanack, M. Heinzel, A. Hubele, J. Kusz, M. Maier, O. Maucher, G. Näher, R. Neidlein und R. B. Rashingkar, *Liebigs Ann.* 624, 142 (1959).

³⁴ vgl. W. Hüchel und H. Kindler, *Chem. Ber.* 80, 197 (1947).

³⁵ M. Hanack und R. Hähnle, *Chem. Ber.* 95, 191 (1962).

Ein weiterer Ansatz bei 580° mit 6g (34 mMol) Acetat ergab 24% IV, 18% V und 57% VII neben 11 weiteren Kohlenwasserstoffen bei einer Rohausbeute von 16%.

Pyrolyse von Spiro(2.5)octan-4-yl (II) und Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) in der Gasphase

Das Verfahren unterscheidet sich von den vorher genannten dadurch, dass das Acetat so in ein heisses Rohr eingeführt wird, dass die Probe vor der eigentlichen Pyrolyse weitgehend verdampft bzw. fein verteilt wird. Benutzt wurde dafür der Ofenteil eines Gaschromatographen (F & M, Modell 810) mit einem möglichst hoch geheizten Einspritzblock (480°), von dem ein leeres Säulenrohr von etwa 1m Länge und $\frac{1}{4}$ Durchmesser direkt zu dem auf 150° geheizten präparativen Auslassteil führte. Bei einer Ofentemperatur von 450° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 5 ccm N₂/min wurde das Acetat vollständig gespalten, wenn es mit einer Geschwindigkeit von 0,1 ccm/min möglichst gleichmässig injiziert wurde. Das hellgelbe Pyrolysat wurde mit NaHCO₃ gewaschen, getrocknet und destilliert. Aus 4,3 g (25 mMol) Acetat wurden 2,1 g (70%) Kohlenwasserstoffe gewonnen. Die Fraktionierung an einer 30 cm Mikro-Spiralrohrkolonne führte nur zu einer Anreicherung der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Sdp.₇₆₀ 130–140°. Die Olefine wurden daher zur Identifizierung durch präparative Gaschromatographie auf einer 5m Carbowachssäule in reiner Form isoliert.

1,2-Dimethylencyclohexan (VI). UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 220 \mu$ in MeOH.²⁶ Das IR-Spektrum enthielt starke Banden bei 3075 und 885 cm⁻¹.²⁶ Das NMR-Spektrum zeigte kaum aufgespaltene Signale bei 5,2 und 5,5 τ auf (Vinylprotonen) und komplexe Multipletts bei 7,8 und 8,4 τ , Flächenverhältnis 2:2:8 ($\pm 8\%$). Die Identität wurde zusätzlich durch Vergleich mit nach Bailey²⁷ hergestelltem 1,2-Dimethylencyclohexan bewiesen.

Maleinsäureanhydridaddukt. 10 mg (0,1 mMol) des durch präparative Gaschromatographie gewonnenen 1,2-Dimethylencyclohexans in 1 ccm CS₂ wurden mit 10 mg (0,1 mMol) Maleinsäureanhydrid in 0,5 ccm Äther 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Erhalten wurden nach Umkristallisieren Kristalle vom Schmp. 139–140°.²⁸

Spiro(2.5)oct-4-en (IV). UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 213 \mu$ in MeOH, lg $\epsilon = 3,87$. Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3080, 3015, 3003, 1645, 1040, 1440, 1030, 890 und 705 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum enthielt die Triplets eines Dubletts bei 4,5 τ ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cyclopropan}$, $J_{AB} = 9,5$ Hz, $J_{AB/C \text{ bzw. } D} = 1,1$ Hz); das Triplet eines Dubletts bei 5,14 τ ($-\text{CH}-\text{CH}-\text{Cyclopropan}$, $J_{AB} = 9,5$ Hz, $J_{AO} = J_{AD} = 3,5$ Hz); ferner Multipletts bei 8 und 8,5 τ (Ring-CH₂) sowie ein Singulett bei bei 9,54 τ (Cyclopropan-CH₂); Flächenverhältnis 1:1:6:4 ($\pm 5\%$).

Hydrierung von Spiro(2.5)oct-4-en (IV)

Spiro(2.5)oct-4-en (30 mg; 0,3 mMol) wurden in 10 ccm n-Pentan gelöst und mit 5 mg PtO₂ bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 6 Stdn. war keine Wasserstoffaufnahme mehr zu beobachten. Das Gaschromatogramm zeigte, dass die Reaktion praktisch einheitlich verlaufen war. Das IR-Spektrum erwies sich als identisch mit dem des Spiro(5.2)octan.¹⁸

Die Hydrierung in Äther lieferte ein Gemisch verschiedener Produkte (vgl. Lit. 17 und 38).

Bicyclo(4.2.0)oct-1,2-en (V). Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3030, 3020, 3000, 1601 sowie bei 790 und 747 cm⁻¹. Das IR-Spektrum war nicht identisch mit dem von 1,3- und 1,4-Cyclooctadien und dem von Bicyclo(4.2.0)oct-1,6-en.²⁹ Das NMR-Spektrum zeigte ein schlecht aufgelöstes Triplet bei 4,9 τ und Multipletts zwischen 7,4 und 8,7; Flächenverhältnis 1:11 ($\pm 5\%$).

1-Vinylcyclohexen (VII). UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 230 \mu$.³⁰ Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3090, 3030, 3002, 1635, 985 und 890 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum zeigte das Dublett eines Dubletts bei 3,8 τ , J_{AB} 17 Hz und 10 Hz; ein schlecht aufgelöstes Triplet bei 4,4 τ ; zwei Dubletts bei 5,1 und 5,3 τ , J_{AB} 13 Hz bzw. 6 Hz und Multipletts bei 7,9 und 8,4 τ ; Flächenverhältnis 1:1:2:4:4 ($\pm 9\%$).

Maleinsäureanhydridaddukt: 10 mg des durch präparative Gaschromatographie gewonnenen Kohlenwasserstoffs in 1 ccm CS₂ wurden mit 10 mg (0,1 mMol) Maleinsäureanhydrid in 0,5 ccm

²⁶ A. T. Blomquist und D. T. Longone, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3916 (1957).

²⁷ W. J. Bailey und H. R. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4780 (1953).

²⁸ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

²⁹ H. Booker, L. K. Evans und A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.* 145 (1940).

absol. Äther in der Siedehitze umgesetzt. Erhalten wurden farblose Nadeln vom Schmp. 52–53° (aus Petroläther).⁴⁶

Analytische Untersuchungen der Pyrolysereaktionen

Die analytischen Untersuchungen der Pyrolyse in Bezug auf Produktzusammensetzung, Stabilität der Reaktionsprodukte und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden wie folgt vorgenommen: Die entsprechende Verbindung wurde in Reinsubstanz oder in einem Lösungsmittel unmittelbar in den zuvor auf die gewünschte Temperatur gebrachten Einspritzblock des Gaschromatographen* eingespritzt. Der Umsatz lag je nach Einspritzblocktemperatur bei normalen Strömungsgeschwindigkeiten (etwa 40–60 ccm N₂/min) zwischen 1 und 10%. Sollten höhere Umsätze erzielt werden, wurde die Strömungsgeschwindigkeit zunächst 1 bis 4 Minuten entsprechend stark heruntergesetzt (bis etwa 5 ccm N₂/min) und dann auf den für die analytische Trennung optimalen Wert eingestellt. Nach der Auftrennung der Olefine bei 100 bis 115° wurde die Ofentemperatur mit einem steilen Temperaturprogramm (60°/min) auf 190° gebracht, um gegebenenfalls die Acetate zu chromatographieren. Verwendet wurden mit sehr guten Trennerfolgen Carbowachs-Säulen (20000) von 3 bis 5·5 m Länge, denen erforderlichenfalls eine kurze Siliconummisäule zum Abfangen von *p*-Toluolsulfonsäure, *p*-Nitrobenzoesäure und anderen schwerflüchtigen Pyrolyseprodukten vorgeschaltet war. Auf diese Weise konnte innerhalb von 20 bis 30 Min die Produktverteilung bei der Pyrolyse einer Verbindung sowie ihre Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und anderen Faktoren bestimmt werden. Gleichzeitig konnte durch Vergleich der Peakflächen der Kohlenwasserstoffe, Acetate und einer zugesetzten Eichsubstanz konstanter Grösse ein qualitativer Anhaltspunkt über die Pyrolysegeschwindigkeit verschiedener Ester erhalten werden.

Prüfung auf Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung

Bei Verwendung eines nicht vorbehandelten Einspritzblockes entstanden aus Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) bei 383° 16% IV, 34% V und 20% VII (daneben bildete sich stets etwa 20% VI). Nach Füllen des Einspritzblockes mit locker gestopfter Glaswolle wurden unter sonst gleichen Bedingungen 22% IV, 49% V und 29% VII erhalten. Nach Reinigung des Einspritzrohres veränderten sich die Mengenverhältnisse bis zu etwa 70% Umlagerung: 44% IV, 33% V und 23% VII.

Dass die Bestimmung der Produktzusammensetzung innerhalb einer Messreihe auf $\pm 1\%$ genau reproduzierbar ist, geht aus Pyrolysemessungen des Cyclohexen-1-yl-äthylacetates hervor:

- 1.(a) Einspritzblock nicht gereinigt, Temp. 381°: 26% IV, 6% KW X (nicht identifiziert), 69% VII.
- (b) Einspritzblock wie bei 1(a), Messungen nach 2 Stdn. und vier Pyrolysen: 25% IV, 4% KW X, 71% VII.
- 2.(a) Einspritzblock frisch gereinigt, Temp. 380°: 47% IV, 9% KW X, 44% VII.
- (b) Einspritzblock wie bei 2(a), Messung nach 2 Stdn. und fünf Pyrolysen: 47% IV, 10% KW X, 41% VII.

Diese Messungen zeigen ausserdem, dass die Zusammensetzung der gebildeten Olefine unabhängig von der Reaktionsdauer ist: Messung (1a) wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 41 ccm N₂/min aufgenommen, (1b) bei 75·5 ccm N₂/min, (2a) bei 102 ccm N₂/min. und (2b) bei 12 ccm N₂/min.

Prüfung auf mögliche Umlagerung der Acetate bei Pyrolysen. Cyclohexen-1-yl-äthylacetat (III). Spiro(2.5)octan-4-yl-acetat (II) und Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) wurden bei Einspritzblocktemperaturen zwischen 140 und 370° gaschromatographiert. Dabei trat keine Änderung der Retentionszeiten und keine Aufspaltung der einzelnen Peaks ein.

Prüfung auf thermische Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe. Ein Gemisch der vier Olefine IV bis VII, dessen Zusammensetzung durch Gaschromatographie bei niedrigen Einspritzblocktemperaturen bestimmt worden war, wurde bei Einspritzblocktemperaturen zwischen 300 und 500° chromatographiert. Aus den dabei erhaltenen Abweichungen vom ursprünglichen Wert, wurde für jeden Kohlenwasserstoff und jede Temperatur ein Korrekturfaktor f_{rel} berechnet, um den die jeweilige

* F & M Modell 810 mit FID

⁴⁶ J. W. Cook und C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.* 58 (1938).

bei Pyrolysen erhaltene Prozentzahl erhöht oder erniedrigt werden musste, wodurch die "wahre Produktzusammensetzung" der Pyrolyse ohne Sekundärreaktionen berechnet wurde. Diese Korrektur ist bei allen Pyrolysen zur Ermittlung der Produktzusammensetzung vorgenommen worden, da die dabei angewandten Strömungsgeschwindigkeiten ungefähr gleich gross waren. Die Proben wurden zum Teil mit Eisessig im Molverhältnis 1:1 versetzt. Der Korrekturfaktor f_{rel} gibt die ermittelte Änderung der beobachteten Prozentzahlen an.

Einspritz- blocktemp.	1,2-Dimethylen- cyclohexan (VI)		Spiro(2.5)- oct-4-en-(4) (IV)		Bicyclo(4.2.0)- oct-1,2-en (V)		1-Vinyl- cyclohexen (VII)	
	%beob.	f % rel	%beob.	f % rel	%beob.	f % rel	%beob.	f % rel
69° ohne AcOH	8.5	0	52	0	20	0	20	0
69° mit AcOH	8		52.5		19.5		20	
300° mit AcOH	9	0	50	+3	20	0	22	-5
383° ohne AcOH	9		49.5		20		21.5	
		ca.-1		: 4		ca.-1		-6
383° mit AcOH	10		51		18.5		20	
425° ohne AcOH	9		49		20		22	
		ca.-1		+6		ca.-2		-7.5
427° mit AcOH	10		49		20		21	
483° ohne AcOH	10.5		44		22		24	
		ca.-2		+12		-5		-15
483° mit AcOH	9.5		46.5		21		23	

Pyrolyse von Cyclohexen-1-yl-äthyl-acetat (III) in Abhängigkeit von der Temperatur

Einspritz- blocktemp.	Spiro(2.5)oct-4-en		1-Vinylcyclohexen	
	%beob.	%wahr. Produkt- zus.	%beob.	%wahr. Produkt- zus.
329°	26	26	74	74
362°	28	28	72	72
380°	26	27	74	72
400°	24	25	76	74
422°	21	22	79	77
472°	15	17	85	83
487°	12	14	88	85

Die Identität der Produkte wurde durch zwei Mischproben unter verschiedenen Bedingungen nachgewiesen. Zusätzlich bildeten sich jeweils vier weitere Kohlenwasserstoffe (zus. unter 3%), darunter evtl. Spuren von 1,2-Dimethylcyclohexan und Bicyclo(4.2.0)oct-1,2-en (V). Andere Messungen unter Verwendung frisch gereinigter bzw. neuer Einspritzrohre ergaben bei 450° 37%, bei 380° bis 47° Spiro(2.5)oct-4-en (IV).

Pyrolyse von Cyclohexen-1-yl-äthyl-tosylat in Abhängigkeit von der Temperatur

Einspritz- blocktemp.	KW X (nicht identifiziert)		Spiro(2.5)- oct-4-en (IV)		Bicyclo(4.2.0)- oct-1,2-en (V)		1-Vinyl- cyclohexen (VII)	
	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.
130°			keine Kohlenwasserstoffe					
275°	12	—	43	45	1?	—	43	41
370°	4	—	47	49	4?	—	45	43
440°	1	—	37	40	1	1	62	57
475°	2	—	29	33	1	1	69	62

Pyrolyse von Spiro(2.5)octan-4-yl-acetat (II) in Abhängigkeit von der Temperatur

Einspritz- blocktemp.	1,2-Dimethylen- cyclohexan (VI)		Spiro(2.5)- oct-4-en (IV)		Bicyclo(4.2.0) -oct-1,2-en (V)		1-Vinyl- cyclohexan (VII)	
	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.
180°	keine Kohlenwasserstoffe							
290°	—	—	95	97	4	4	—	—
320°	—	—	95	97	4	4	1	1
350°	—	—	88	91	8	8	2	2
420°	2	2	83	89	11	11	5	4
475°*	3	3	83	93	7	7	7	6

* Die Werte bei 475° entstammen einer andern Messreihe.

Die Pyrolyse von *Spiro(2.5)octan-4-yl-p-nitrobenzoat* im Einspritzblock bei 350° ergab 1% VI, 90% IV, 7% V und 2% VII.

Pyrolyse von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) in Abhängigkeit von der Temperatur

Einspritz- blocktemp.	1,2-Dimethylen- cyclohexan (VI)		Spiro(2.5)- oct-4-en (IV)		Bicyclo(4.2.0) -oct-1,2-en (V)		1-Vinyl- cyclohexan (VII)	
	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.	%beob.	%wahr.
Messreihe A								
240°	—	—	79	88	7	7	12	12
290°	2	2	62	65	8	8	26	26
350°	2	2	60	62	12	12	26	25
390°	22	22	29.5	31	28	27.5	18	17
Messreihe B								
374°	13	13	ca.35	36	ca.19	19	ca.30	28
428°	17.5	17	12.5	14	50	49	19.5	17
445°	18	18	14	15	50	49	18	16
455°	20.5	20	9.5	10	51.5	50	18	16
480°	22	21	8.5	9.5	50	49	19.5	17

Umsetzung von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-p-nitrobenzoat mit 1-Butyl-cyclohexan-2-ol-kalium

Das Alkoholat wurde durch einstündiges Kochen von 0.92 g (0,025 g-Atom) Kalium in 5 g 1-Butylcyclohexan-2-ol hergestellt. Vor dem Erstarren der Lösung wurden rasch 275 mg (1 mMol) des *p*-Nitrobenzoats zugefügt. Unter Rühren und gleichzeitigem Erwärmen auf 200° konnten an einem Kühlfinger am Kolonnenende einige Tropfen Kohlenwasserstoffe entnommen werden, die direkt gaschromatographisch analysiert wurden. Es entstanden 2% VI, 83% IV, 12% V und 2% VII.

Umsetzung von Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-p-nitrobenzoat mit Natriumisopropylat

Natrium (80 mg; 3.5 mg-Atom) wurden in 1.5 ccm absol. Isopropanol bis zur Lösung erwärmt, nach Abkühlen 70 mg (0.25 mMol) des *p*-Nitrobenzoats zugefügt und 30 Min unter Rühren auf 100° erhitzt. Die bereits nach 5 Min dunkelgrau gewordene Mischung wurde nach Abkühlen mit 10 ccm Äther und 20 ccm Wasser versetzt, die äther. Phase zur Entfernung von Isopropanol mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und direkt gaschromatographisch analysiert. Neben viel Bicyclo(4.2.0)-octan-1-ol und nicht identifiziertem Äther entstanden 18% VI, 4% IV, 4% V und 57% VII. Vier weitere Kohlenwasserstoffe mit zusammen 15% wurden nicht identifiziert. Wie durch einen Kontrollversuch festgestellt wurde, waren die entstandenen Kohlenwasserstoffe unter den angewandten Reaktionsbedingungen stabil.

Umsetzung von *Spiro(2.5)octan-4-yl-p-nitrobenzoat* mit Na-isopropylat. 120 mg (0.44 mMol) des Esters wurden mit 150 mg (6.3 mg-Atom) Natrium-iso-propylat wie oben beschrieben zur

Reaktion gebracht. Das Gaschromatogramm zeigte neben höher siedenden nichtidentifizierten Produkten in geringer Menge Spiro(2.5)oct-4-en (IV).

Kinetische Untersuchungen der Pyrolysen

Die Pyrolysegeschwindigkeit verschiedener Acetate kann wie die Produktzusammensetzung durch direkte gaschromatographische Analyse bei entsprechend hochgeheiztem Einspritzblock ermittelt werden, indem die Zunahme der Kohlenwasserstoff-Peaks beobachtet wird. Ohne Anwendung aufwendiger Spezialapparaturen⁷ ist jedoch der erreichbare Gesamtumsatz auf wenige Prozente beschränkt, da die verwendbaren Strömungsgeschwindigkeiten nur Verweil- bzw. Reaktionszeiten im Einspritzblock bis zu etwa 20 sec zulassen. Aus diesem Grund erweist sich die Messung der nur sehr geringfügigen Abnahme der Acetatpeaks als zu ungenau; dagegen kann die Zunahme der Kohlenwasserstoffpeaks gut durch Vergleich mit einer einmalig zugesetzten Standardsubstanz verfolgt werden, die einen Peak ähnlicher Größe bei kürzeren oder längeren Retentionszeiten liefert.

Für die Umrechnung der Peakflächen (als $z \equiv$ Zählheiten des Integrators ermittelt) in Gramm gilt:

$$\frac{z_{KW}}{z_{ROAc}} k = \frac{g_{KW}}{g_{ROAc}} \quad (1)$$

k wurde aus dem Gaschromatogramm einer Mischung mit eingewogenen Mengen Kohlenwasserstoff (KW) und Acetat (ROAc) bestimmt:

$$k = \frac{z_{KW} \cdot g_{ROAc}}{z_{ROAc} \cdot g_{KW}} = 0.708 \quad (2)$$

Bei 100% Umsatz ($t = \infty$) ergibt 1 Mol ROAc (g_{ROAc} wird gemessen vor der Pyrolyse, d.h. bei $t = 0$) 1 Mol KW, d.h. es ist

$$g_{KW, t=\infty} = \frac{M_{KW}}{M_{ROAc}} \cdot g_{ROAc, t=0} = 0.643 \cdot g_{ROAc, t=0} \quad (3)$$

Einsetzen von Gleichung (3) in Gleichung (1) ergibt:

$$\frac{z_{KW}}{z_{ROAc}} = k \cdot \frac{0.643 \cdot g_{ROAc, t=0}}{g_{ROAc}} \text{ oder } z_{KW, t=\infty} = k \cdot 0.643 \cdot z_{ROAc, t=0} = 0.455 \cdot z_{ROAc, t=0}$$

Auch bei teilweiser Pyrolyse von ROAc kann die ursprüngliche Grösse $z_{ROAc, t=0}$ bei jedem Gaschromatogramm aus der Peakfläche des inneren Standard St errechnet werden:

$$z_{ROAc, t=0} = f \cdot z_{St}$$

f muss für jedes zur Pyrolysegeschwindigkeitsmessung verwendete Acetat-Standardsubstanz-Gemisch durch einmalige Gaschromatographie bei nicht beheiztem Einspritzblock ($\Delta t = 0$) bestimmt werden. Damit wird der prozentuale Umsatz

$$U_x = \frac{z_{KW, t=x} \cdot 100}{z_{KW, t=\infty}} = \frac{z_{KW, t=x} \cdot 100}{0.455 \cdot f \cdot z_{St}}$$

Wenn die Verweilzeit t_x des Acetats im Einspritzblock (EB) bekannt ist, lässt sich die RG-Konstante berechnen als

$$k_x = \frac{2.303(\log 100 - \log (100 - U_x))}{t_x}$$

t_x wird bestimmt als

$$t_x = \frac{\text{Vol}_{EB} \cdot \text{Druck}_{EB} \cdot \text{Temp. Raum}}{\text{Druck}_{\text{Raum}} \cdot \text{Temp.}_{EB}} \cdot \frac{1}{\text{Strömung}}$$

Temp. 380°	Cyclohexen-1-yl-äthylacetat (III) f = 2.8				Spiro(2.5)octan-4-yl-acetat (II) f = 3.13				Bicyclo(4.2.0)octan-1-yl-acetat (I) f = 4.1			
	t _r (sec)	U(%)	log y	k _z (sec ⁻¹)	U(%)	log y	k _z (sec ⁻¹)	U(%)	log y	U(%)	log y	k _z (sec ⁻¹)
	2.4	4	0.982	0.17 · 10 ^{-1a}	17	0.919	0.75 · 10 ⁻¹	12	0.944	12	0.944	0.5 · 10 ⁻¹
	4.4	3	0.987	0.07	12	0.944	0.3	8	0.914	8	0.914	0.4
	15.1	18	0.914	0.13	51	0.690	0.5	43	0.756	43	0.756	0.4
	(1.75) ^b	10	0.959	(5.4) ^b	32	0.832	(2.2) ^b	19	0.908	19	0.908	(1.2) ^b
	Mittelwert			0.1 · 10 ⁻¹			0.5 · 10 ⁻¹					0.4 · 10 ⁻¹

^a Strömung inkonstant

^b Messung bei 1.75 sec nicht verwendbar wegen ungenauer t-Bestimmung und inkonstanter Strömung

Bei den zur Verfügung stehenden Geräten waren die Grössen Vol_{BB} (Zone mit definierter Temperatur) nur auf $\pm 10\%$, Druck_{BB} auf $\pm 3\%$, Strömung auf $\pm 2-5\%$ (u.U. zusätzlich Inkonzanz), U_x auf $\pm 2-3\%$ zu bestimmen, so daß eine starke Streuung der k_x -Werte zu erwarten war. Hinzu kommt eine Unsicherheit bei Temperaturmessung von 1-2%, die sich bei hohen Aktivierungsenergien der Pyrolyse (40-50 kcal/Mol) stark auswirkt.

Jedes der drei Acetate wurde bei vier verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei jeweils 380° pyrolysiert; zuvor wurde als innerer Standard n-Nonan zugesetzt und die f-Werte wie beschrieben bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.