

physikalische Eigenschaften aufweist, jedoch *keine* plastische Phase bildet: unmittelbar am Erstarrungspunkt (23 °C) entsteht vollständig geordnetes P₄O₆. Damit ergibt sich ein auffälliger, zunächst nicht erklärbarer Gegensatz zu P₄, das bei höherem Schmelzpunkt (44 °C) in einem weiten Temperaturbereich plastisch-kristallin existiert.

Eingegangen am 2. März 1981 [Z 899]

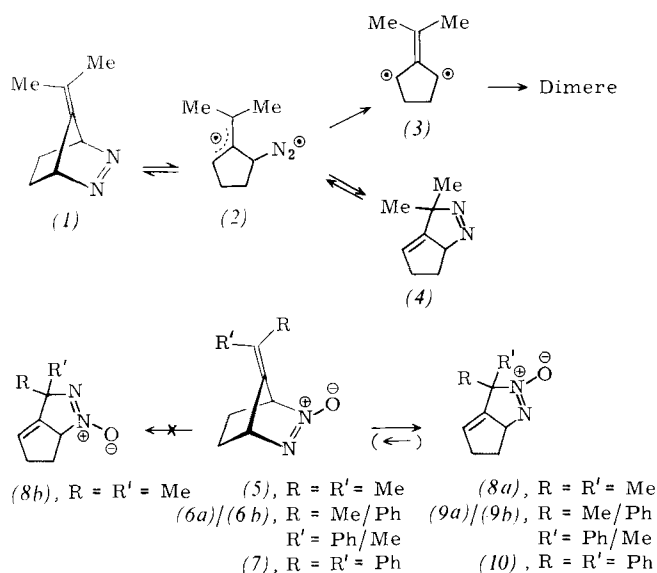
- [1] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jost, *Trans. Faraday Soc.* 65, 1219 (1969).
 [2] M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* 93, 120 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 100 (1981); K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Crystallogr. B* 37, 222 (1981).
 [3] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* 21, 34 (1966).
 [4] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* 17, 1593 (1964); B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, A. Haaland, *Trans. Faraday Soc.* 63, 836 (1967).
 [5] A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 203 (1976).
 [6] P2₁/m, *a* = 643.0, *b* = 788.7, *c* = 681.2 pm, β = 106.01°, *Z* = 2; 1277 beobachtete Intensitäten (Diffraktometerdaten), *R* = 0.087.
 [7] M. Walker, D. Reckenpaugh, J. Mills, *Inorg. Chem.* 18, 2792 (1979).

Umlagerung bicyclischer Diazen-*N*-oxide: Selektive Spaltung der C—NO-Bindung^[**]

Von Henrik Olsen und Jean F. M. Oth^[*]

Die thermische N₂-Abspaltung aus dem bicyclischen Diazen (1) ist – wie Berson et al. zeigten – von einer Umlagerung zum Isomer (4) begleitet^[1a]. Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion und MO-Betrachtungen ergaben, daß die Thermolyse über das Diradikal (2) verläuft^[1]. Wir berichten über die thermische Isomerisierung der analogen Diazen-*N*-oxide (5)–(7).

Werden entgaste Lösungen von (5) in Pyrex-Ampullen erhitzt, so entsteht quantitativ das Isomer (8a), für das eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt^[2]. Ein Gemisch der Diastereomere (6) ergibt bei Thermolyse ein Gemisch der Diastereomere (9)^[3]. Obwohl die genaue Stereochemie der Methyl- und Phenylgruppe in (6) und (9) nicht festzustellen



[*] Dr. H. Olsen [†], Prof. Dr. J. F. M. Oth
 Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[†] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
 Teknologisk Institut
 Gregersensvej, DK-2630 Tåstrup (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

ist, deuten doch die vor und nach der Umsetzung registrierten ¹H-NMR-Spektren darauf hin, daß jedes Stereoisomer jeweils nur ein Produkt liefert: in allen Fällen ist das molare Verhältnis der Produkte gleich dem der Edukte. Die Thermolyse von (7) führt zu einem Gleichgewichtsgemisch von (7) und (10)^[3] (*K*_{(10)/(7)} = 1.75 bei 134.6 °C).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und freie Reaktionsenthalpien der Isomerisierungen von (5)–(7) in [D₈]Dioxan bei 134.6 °C.

Verbindung	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	Δ <i>G</i> ⁺ [kcal/mol]
(5)	2.6	32.6
(6a)	3.8	32.3
(6b)	4.9	32.1
(7)	9.6	31.6

Tabelle 2. Der Einfluß von Solvenseigenschaften und Temperatur auf die thermische Isomerisierung von (5).

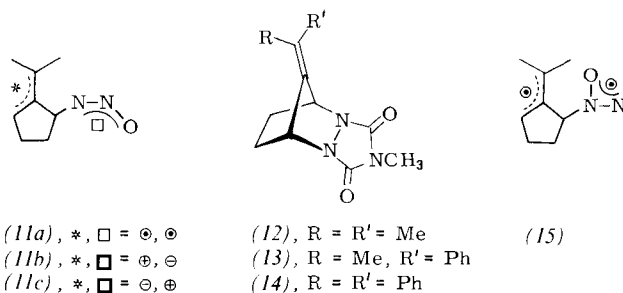
Solvens	<i>E</i> _t	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹] [a]	Δ <i>H</i> ⁺ [kcal/mol] [b, c]	Δ <i>S</i> ⁺ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] [b, c]
[D ₈]Toluol	33.9	21.6	—	—
[D ₈]Dioxan	36	12.0	33.6 ± 1.9	8.9 ± 4.4
CD ₃ CN	46	4.5	—	—

[a] Bei 150.5 °C. [b] Bei 25 °C. [c] Die Werte sind mit Standardabweichungen angegeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von (5)–(7) wurden bei 134.6 °C in [D₈]Dioxan gemessen (Tabelle 1). Den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel-eigenschaften auf die Isomerisierung (5)→(8a) gibt Tabelle 2 wieder. Die Geschwindigkeit des Verschwindens der Edukte (5)–(7) – Reaktionen erster Ordnung – wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Für die Umlagerungen sind mehrere Mechanismen denkbar: sie können entweder konzertiert verlaufen, oder es treten diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufen (11a) bzw. (11b, c) auf. Folgende Hinweise machen es wahrscheinlich, daß das Diradikal (11a) involviert ist: 1) Die Geschwindigkeit der Isomerisierung von (5) hängt nicht von der Polarität des Solvens ab, d. h. zwitterionische Zwischenstufen sind unwahrscheinlich. 2) Die Aktivierungsentropie der Isomerisierung von (5) ist stark positiv (Δ*S*⁺ = 8.7 cal mol⁻¹ K⁻¹); dies deutet auf einen flexiblen Übergangszustand hin und nicht auf den starren eines pericyclischen Prozesses. 3) Bei 140 °C lagern sich die Verbindungen (5)–(7) fast genauso schnell um wie die Triazolindion-Derivate (12)–(14), was auf einen ähnlichen Mechanismus schließen läßt. Die Isomerisierungen von (12)–(14), die ebenfalls Reaktionen erster Ordnung sind, führen über eine gemeinsame Zwischenstufe – ein Diradikal – zu zwei Produkten: zu einem Isomer mit einem anellierten Triazolindion und zu einem durch H-Abstraktion entstandenen Isomer^[4].

Nach allen NMR-Daten entsteht bei der Thermolyse von (5) nur (8a); (8b) könnte höchstens in einem Anteil



von weniger als 1% entstanden sein. Danach wird die C—NO-Bindung mindestens hundertmal so schnell gespalten wie die C—N-Bindung ($\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(\text{C—N}) - \Delta G^\ddagger(\text{C—NO}) > 3.90 \text{ kcal/mol}$ bei 150.0°C). Die bevorzugte Spaltung der C—NO-Bindung könnte auf die unterschiedlichen Stabilitäten der beiden Diradikale (11a) und (15) zurückzuführen sein. (11a) wird durch den „three-electron-bonding“-Effekt, der in (15) nicht wirksam werden kann, stabilisiert. Dieser Effekt ist nach Greene et al. ein wesentlicher Faktor für die Stabilisierung von Diazenoxyl-Radikalen^[5].

Vergleicht man die Umlagerung des Diazens (1) mit der des analogen N-Oxids (5), so ergibt sich folgendes: Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten^[6] $k_{\text{Diazen}}/k_{\text{Diazen-N-Oxid}}$ beträgt bei 50°C 44000; danach ist $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 7 \text{ kcal/mol}$. Der Reaktivitätsunterschied zwischen (1) und (5) ist wesentlich geringer als der zwischen der N_2^- - und N_2O -Abspaltung aus Diazenen und Diazen-N-oxiden im allgemeinen: N_2 wird normalerweise ca. 10^{17} mal schneller abgespalten als N_2O ($\Delta\Delta G^\ddagger > 26 \text{ kcal/mol}$)^[7]. Dieser enorme Reaktivitätsunterschied wurde damit erklärt, daß die N_2 -Abspaltung wesentlich exothermer ist als die N_2O -Abspaltung ($\Delta\Delta H_{\text{Reakt.}} = \Delta H_{\text{Reakt.}}(\text{Diazen}) - \Delta H_{\text{Reakt.}}(\text{N-Oxid}) = -32 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}, \text{g}) = 19.4 \text{ kcal/mol}$)^[7]. Die Reaktionsenthalpien der Isomerisierungen (1)→(4) und (5)→(8a) sollten ähnlich groß sein. Da das Gruppeninkrement für die Bildungsenthalpie der cis-Azoxygruppe 13 kcal/mol kleiner ist als das der cis-Azogruppe^[6], war zu erwarten, daß die Energieprofile der Reaktionen (1)→(4) und (5)→(8a) um gerade diesen Betrag verschoben sind. Tatsächlich unterscheiden sich die Übergangszustände in ihrer Energie um 6 kcal/mol. Nach dem Hammond-Prinzip^[8] ähnelt das Diazenyl-Diradikal (2) mehr als das Diazenoxyl-Diradikal (11a) dem jeweils vorgelagerten Übergangszustand.

Eingegangen am 4. Juni 1980,
in geänderter Form am 5. Oktober 1981 [Z 903 a]

- [1] a) D. Cichra, M. S. Platz, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 99, 8507 (1977);
b) R. Siemionko, A. Shaw, G. O'Connell, R. D. Little, B. K. Carpenter, L. Shen, J. A. Berson, Tetrahedron Lett. 1978, 3529.
[2] A. W. Maverick, E. F. Maverick, H. Olsen, Helv. Chim. Acta 63, 1304 (1980).
[3] Die Strukturzuordnung für (9a, b) und (10) basiert auf dem Vergleich mit der gesicherten Struktur (8a) und auf den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten.
[4] H. Olsen, unveröffentlichte Ergebnisse.
[5] F. D. Greene, J. D. Burrington, A. M. Karkowsky in W. A. Pryor: Organic Free Radicals. ACS Symp. Ser. 69, Washington 1978, S. 122.
[6] Es wurde ein Faktor zwei berücksichtigt, da jede der beiden gleichen CN-Bindungen gebrochen werden kann.
[7] J. F. M. Oth, H. Olsen, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 99, 8505 (1977), zit. Lit.
[8] D. Farcasiu, J. Chem. Educ. 52, 76 (1975).

Valenzisomerisierung cis-Diazen-/Isodiazen-N-oxid: Thermolyse von 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-N-oxid^[**]

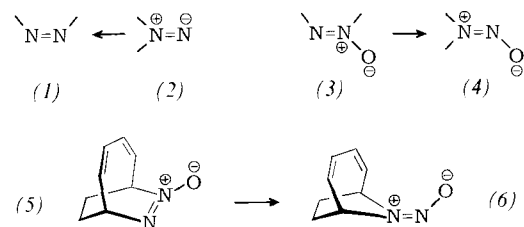
Von Henrik Olsen^[*]

Es ist experimentell erwiesen^[1a] und wird durch ab-initio-Rechnungen gestützt^[1b], daß die cis-1,2-Diazene (1)

[*] Dr. H. Olsen [⁺]
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[⁺] Neue Adresse:
Teknologisk Institut
Gregersensvej, DK-2630 Tåstrup (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



thermodynamisch stabiler sind als ihre 1,1-Isomere (2). cis-1,2-Diazen-N-oxide sollten hingegen weniger stabil sein als ihre 1,1-Isomere [(3): $\Delta H_f^\circ \approx 35\text{--}40 \text{ kcal/mol}$ ^[2a]; (4): $\Delta H_f^\circ \approx 30 \text{ kcal/mol}$ ^[2b]]. Bisher ist jedoch kein Beispiel für die Umlagerungen (2)→(1) und (3)→(4) bekannt^[3]. Wir berichten über die Thermolyse von 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-N-oxid (5), bei der erstmals die Isomerisierung (3)→(4) beobachtet wurde.

Werden entgaste Toluollösungen von (5)^[4] in abgeschmolzenen Pyrex-Ampullen 500 min auf 185°C erhitzt, so entsteht in 65% Ausbeute das Isomer (6)^[5], $\text{Fp} = 61\text{--}62^\circ\text{C}$ (Lit.^[6]: $62\text{--}63^\circ\text{C}$). Die Geschwindigkeit des Verschwindens von (5) – eine Reaktion erster Ordnung – wurde ^1H -NMR-spektroskopisch in mehreren Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tabelle 1). Die Bildung von (6) ist nicht exakt eine Reaktion erster Ordnung, da (6) bei der Temperatur, die zur Isomerisierung (5)→(6) notwendig ist, langsam zerfällt ($k_6 = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_5 = 2.04 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 184.6°C)^[7].

Tabelle 1. Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die thermische Isomerisierung (5)→(6).

Solvens	E_i	δ	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹] [a]	k_{rel} [a]	ΔG^\ddagger [kcal/mol] [a]	ΔH^\ddagger [kcal/mol] [b, c]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] [b, c]
[D ₆]Toluol	33.9	8.9	5.24	4.6	34.9	36.8 ± 0.8	4.2 ± 1.8
[D ₆]Dioxan	36	9.8	3.10	2.7	35.4	38.0 ± 0.6	6.0 ± 1.4
CD ₃ CN	46	11.8	1.15	1.0	36.2	—	—

[a] Bei 169.6°C . [b] Bei 25°C . [c] Die Werte sind mit Standardabweichungen angegeben.

A priori sind zwei Mechanismen für die Umlagerung (5)→(6) in Betracht zu ziehen: a) eine einstufige, konzentrierte, sigmatrope 1,2-Verschiebung, die nach Grenzorbitalbetrachtungen^[8] verboten ist, und b) eine zweistufige, über das Diradikal (7) oder die Zwitterionen (8a) oder (8b) verlaufende Reaktion.

Folgende Argumente machen es wahrscheinlich, daß bei der Isomerisierung das Diradikal (7) auftritt: 1) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels (Tabelle 1) ist in Einklang damit, daß ein Molekül von einem polaren Grundzustand aus via einen weniger polaren Übergangszustand, d. h. konzentriert oder diradikalisch, reagiert. 2) Solvenseffekte sind auch zu erwarten, wenn sich das Molvolumen des Substrats beim Wechsel vom Grund- in den Übergangszustand ändert. Nach Abraham^[9] läßt sich das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger über die Gleichung

$$\ln k_{\text{rel}} = -(\Delta V^\ddagger / RT)\delta^2 + c_0$$

abschätzen; δ ist der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von δ^2 ($r = 0.966$) ist in Einklang mit einem positiven ΔV^\ddagger und somit auch mit einem Zweistufenprozeß. 3) Die positive Aktivierungsentropie (Tabelle 1) paßt besser zu einem flexiblen Übergangszustand als zu dem einer pericyclischen