

Aliphatische Azoverbindungen, VII¹⁾Die Thermolyse von 9-Azo-*cis*- und 9-Azo-*trans*-decalin²⁾

Nguyen-Tran-Giac und Christoph Rüdhardt *

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

Eingegangen am 14. Juni 1976

Die Thermolyse der Titelverbindungen erfolgt zwischen 180 und 200°C mit gleicher Aktivierungsenthalpie und -entropie und fast gleicher Reaktionsgeschwindigkeit. Es wird daher angenommen, daß die Übergangszustände der beiden Thermolysereaktionen am entstehenden Radikalzentrum noch tetraedische Geometrie besitzen. Die identische Produktverteilung der beiden Thermolysereaktionen bestätigt die bereits früher in der Literatur angenommene schnelle konformative Umwandlung der primär entstehenden Radikale.

Aliphatic Azo Compounds, VII¹⁾The Thermolysis of 9-Azo-*cis*- and 9-Azo-*trans*-decalin²⁾

The title compounds decompose between 180 and 200°C with identical activation parameters at almost the same rate. It is therefore assumed, that the transition states of these thermolysis reactions have still tetrahedral geometry at the developing radical centers at C-9. The product yields are the same from both azo compounds. This confirms the assumption made previously in the literature that the 9-decalyl radicals initially generated undergo a fast conformational change.

Bartlett et al.³⁾ und Greene et al.⁴⁾ haben gezeigt, daß *cis*-9-Decalylradikale **2c**, die aus Radikalbildnern mit *cis*-Decalinstruktur erzeugt wurden, teilweise mit Sauerstoff³⁾ oder mit Alkylhypochlorit⁴⁾ zu *cis*-Decalin-9-hydroperoxid oder *cis*-9-Chlordecalin abgefangen werden können, ehe sie irreversibel in thermodynamisch stabilere isomere *trans*-9-Decalylradikale **2t** übergehen, die aus Radikalbildnern mit *trans*-Struktur direkt erhalten werden. Letztere reagieren mit Radikalabfängern bevorzugt, aber nicht ausschließlich zu Produkten mit *trans*-Decalinstruktur⁵⁾. Die Stereoisomerisierung des *cis*-9-Decalylradikals **2c** verläuft über eine Aktivierungsbarriere von 3–6 kcal/mol⁴⁾ mit einer spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit, die größer als 10^6 s^{-1} bei 25°C ist⁵⁾. Wegen dieser hohen Geschwindigkeit der Isomerisierung gelingt es nicht, *cis*-9-Decalylradikale **2c** mit H-Donatoren wie Zinnhydrid⁵⁾, Mercaptan³⁾, Chloroform³⁾ und Kohlenwasserstoffen³⁾ oder mit Blei(IV)- und Kupfer(II)-Ionen⁶⁾ stereoselektiv abzufangen⁷⁾.

¹⁾ VI. Mittel.: W. Duismann, R. Hertel, J. Meister und C. Rüdhardt, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Aus der Diplomarbeit Nguyen-Tran-Giac, Univ. Freiburg 1974.

³⁾ P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. H. Rolston, W. G. Schindel und L. A. Singer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2590 (1965); **96**, 6818 (1974).

⁴⁾ F. D. Greene und N. N. Lowry, J. Org. Chem. **32**, 875 (1967).

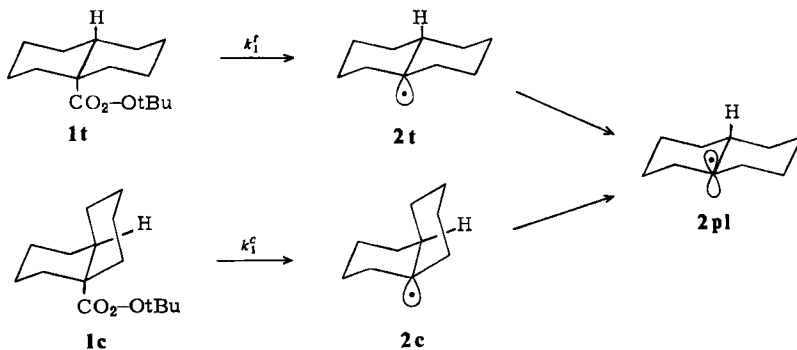
⁵⁾ F. D. Greene und N. N. Lowry, J. Org. Chem. **32**, 882 (1967).

⁶⁾ A. L. J. Beckwith, R. T. Cross und G. E. Gream, Aust. J. Chem. **27**, 1673 (1974).

⁷⁾ Zusammenfassung bei L. Kaplan in J. K. Kochi, Free Radicals, Vol. II, S. 407, J. Wiley-Interscience, New York 1973.

Über die Struktur der isomeren 9-Decalylradikale **2**, insbesondere zur Frage, ob sie planar oder pyramidal sind, gibt es unterschiedliche Meinungen^{3,4)}, zwischen denen noch nicht eindeutig entschieden werden kann. Die Frage gewinnt neue Aktualität, seit Wood⁸⁾ sowie Krusic⁹⁾ und Mitarb. für *tert*-Alkylradikale generell eine pyramidale Struktur mit niedriger Inversionsbarriere (≈ 0.5 kcal/mol) vorschlugen.

Bartlett nahm an³⁾, daß aus den stereoisomeren Decalin-9-peroxycarbonsäure-*tert*-butylestern **1c** und **1t** primär spezifisch die pyramidalen 9-Decalylradikale **2c** und **2t** entstehen. **2t** kann durch geringfügige Verdrillung in ein planares 9-Decalylradikal **2pl** übergehen, während die Isomerisierung von **2c** einer Ringinversion bedarf. Zu diesem Vorschlag führte die Feststellung, daß die beiden Perester **1c** und **1t** mit gleicher Geschwindigkeit und gleichen Aktivierungsparametern thermisch in einer homolytischen Fragmentierung¹⁰⁾ in CO₂, *tert*-Butyloxy- und 9-Decalylradikale zerfallen. Da k_1 und k_1 und die zugehörigen Aktivierungsparameter identisch sind, muß der Energieunterschied zwischen **1c** und **1t** im Übergangszustand noch erhalten bleiben. Die einfachste Deutung hierfür ist der Erhalt des Strukturunterschieds, also die pyramidale Geometrie. Das bei 77 K im Kristall aufgenommene ESR-Spektrum zeigt Hyperfeinstruktur durch drei axiale ($a = 38.5$ G) und zwei äquatoriale Wasserstoffe ($a = 9$ G), gestattet aber keine eindeutige Aussage über die Geometrie am Radikalzentrum¹¹⁾.



Ähnliche Argumente führten zum Postulat konformationsisomerer 9-Decalylcarbenium-Ionen als Zwischenstufen der Solvolyse von *cis*- und *trans*-9-Decalylestern^{12,13)}. Neuere Arbeiten sprechen jedoch dafür, daß es sich lediglich um stereoisomere Ionenpaare¹⁴⁾ ein- und desselben, auch NMR-spektroskopisch festgestellten¹⁵⁾ 9-Decalylcarbenium-Ions handelt, für das konformative Beweglichkeit angenommen und eine rasche Wanderung des Wasserstoffs zwischen den beiden Brückenkopffpositionen festgestellt wurde¹⁵⁾.

⁸⁾ J. B. Lisle, L. F. Williams und E. D. Wood, J. Am. Chem. Soc. **98**, 227 (1976).

⁹⁾ P. J. Krusic und P. Meakin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 229 (1976).

¹⁰⁾ C. Rüdhardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

¹¹⁾ A. D. Bichiashvili, N. N. Tsomaya und E. M. Nakobashvili, Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **73**, 617 (1974) [C. A. **81**, 48957 (1974)].

¹²⁾ R. C. Fort, R. E. Hornish und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7558 (1970); R. C. Fort und R. E. Hornish, Chem. Commun. **1969**, 11; A. F. Boschung, M. Geisel und C. A. Grob, Tetrahedron Lett. **1968**, 5169.

¹³⁾ G. E. Gream, Aust. J. Chem. **25**, 1051 (1972).

¹⁴⁾ K. B. Becker, A. F. Boschung, M. Geisel und C. A. Grob, Helv. Chim. Acta **56**, 2747 (1973).

¹⁵⁾ G. A. Olah, G. Liang und P. W. Westermann, J. Org. Chem. **39**, 367 (1974).

Die Identität der Geschwindigkeitskonstanten k_1^c und k_1^t des Peresterzerfalls verliert an Beweiskraft für die pyramidale Geometrie von **2t** und **2c**, seit erkannt wurde¹⁶⁾, daß die C_α-CO-Bindung im Übergangszustand der homolytischen Peresterfragmentierung¹⁰⁾ erst wenig gedehnt ist. Die Geometrie um das C-Atom 9 des Decalingerüsts ist im Übergangszustand der Peresterthermolyse demnach wenig verändert und tetraedrisch.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß zwar *cis*-Decalin¹⁷⁾, sein 9-Chlor-¹⁴⁾ und 9-Methyl-Derivat¹⁸⁾ um 2,5, 0,9 und 1,39 kcal/mol energiereicher sind als die entsprechenden *trans*-Decalinderivate, *cis*-Decalin-9-carbonsäure andererseits in konz. Schwefelsäure um 0,9 kcal/mol stabiler ist als die *trans*-Säure¹⁹⁾.

Wir hielten es deshalb für angebracht, die Bildungsgeschwindigkeit von **2c** und **2t** aus anderen Vorstufen unabhängig zu bestimmen, besonders da *cis*-Decalin bei der Autoxidation reaktiver ist als *trans*-Decalin²⁰⁾. Der endotherme Charakter des Kettenübertragungsschrittes der Autoxidation²¹⁾ ließ vermuten, daß der Lage des Übergangszustandes der zu wählenden Modellreaktion entscheidende Bedeutung zukommt. Wir wählten deshalb die als Synchronprozeß verlaufende²²⁾ Thermolyse von 9-Azo-*cis*- (**3c**) und 9-Azo-*trans*-decalin (**3t**), da der Übergangszustand der Azoalkanthermolyse geometrisch den entstehenden Radikalen nahesteht¹⁶⁾. Da Strukturvariationen bei der Azoalkanthermolyse die Radikalbildungsgeschwindigkeit multiplikativ beeinflussen¹⁶⁾, ist diese Reaktion eine besonders empfindliche Sonde.



Die Synthese der farblosen, kristallinen 9-Azodecaline **3c** und **3t** erfolgte aus den entsprechenden, sterisch einheitlichen Carbonsäuren¹⁹⁾ durch Curtius-Abbau und IF₅-Oxidation der Amine mit 30–40% Ausb. im letzten Schritt. Bemerkenswert ist die längerwellige UV-Absorption von **3t** ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$, $\epsilon = 20$ in Isooctan) im Vergleich zu **3c** (384 nm, $\epsilon = 18$). Nach Kosower²³⁾ weist die langwellige Absorption beider Verbindungen auf starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen den n-Elektronen der Azo-Gruppe und den Decalylresten hin.

¹⁶⁾ C. Rüchardt, Mechanismen radikalischer Reaktionen, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975; J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 2890 (1973); C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).

¹⁷⁾ N. Allinger und J. Coke, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4080 (1959).

¹⁸⁾ D. K. Dalling, D. M. Grant und E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3718 (1973).

¹⁹⁾ Nguyen-Tran-Giac, H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 370 (1975). Es ist allerdings fraglich, ob die Produktverteilung bei der Koch-Haaf-Synthese unter Gleichgewichtsbedingungen allein durch die thermodynamische Stabilität der entstehenden Carbonsäuren bestimmt wird.

²⁰⁾ C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

²¹⁾ W. G. Lloyd in E. S. Huyser, Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 4, S. 1, Marcel-Dekker, New York 1973.

²²⁾ J. Hinz, A. Oberlinner und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1973**, 1975.

²³⁾ D. J. Severn und E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1710 (1969).

Zur Produktbestimmung wurden entgaste Lösungen von **3c** und **3t** in Ethylbenzol teilweise unter Zusatz von 1.43 Moläquiv. Thiophenol in Ampullen eingeschmolzen und 24 h auf 180°C erhitzt. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch (s. Tab. 1).

Tab. 1. Produkte der Thermolyse von 66.5 mmol/Liter 9-Azo-*cis*- (**3c**) und 9-Azo-*trans*-decalin (**3t**) in Ethylbenzol unter N₂ bei 180°C

Vers. Nr.	Zusatz	Ausb. Decalin % (rel.) 3	% <i>trans</i>	% <i>cis</i>	Ausb. Octaline % (rel.) 3	
1	3t	—	90	66	34	10
2	3c	—	90	62	38	10
3	3t	Thiophenol ^{a)}	97	72	28	3
4	3c	Thiophenol ^{a)}	98	71	29	2

^{a)} 1.43 mol/mol **3**.

Wie zu erwarten⁵⁾ entstand als Hauptprodukt *trans*-Decalin, daneben aber wegen der hohen Reaktionstemperatur auch viel *cis*-Decalin³⁻⁵⁾. Die Bildung der Octaline, von 2,3-Diphenylbutan aus dem Solvens in Versuch 1 und 2 (ca. 0.7 mol/mol **3**) und Diphenyl-disulfid in Versuch 3 und 4 (0.72–0.88 mol/mol **3**) bestätigen den Radikalzerfall.

Kinetische Messungen wurden UV-spektroskopisch mit der Ampullentechnik bei drei Temperaturen in Ethylbenzol vorgenommen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2 zusammen mit einem Vergleichswert für Azoisobutan (**4**).

Tab. 2. Geschwindigkeit der Thermolyse der 9-Azodecaline **3t** und **3c** in Ethylbenzol

Verbindung	T [°C]	10 ⁴ k ₁ ± s ^{a)} [s]	ΔH [±] ± s ^{a)} [kcal/mol]	ΔS [±] ± s ^{a)} [cal grad ⁻¹ mol ⁻¹]
4 ^{b)}	180.0	1.02 ¹⁾		
3t	180.0	1.90 ± 0.04	41.8 ± 0.28	15.9 ± 0.61
	190.0	5.35 ± 0.11		
	200.0	14.1 ± 0.20		
3c	180.0	1.41 ± 0.03	41.8 ± 0.13	15.4 ± 0.28
	190.0	3.95 ± 0.05		
	200.0	10.5 ± 0.21		

^{a)} Standardabweichung.

^{b)} 2-Azoisobutan.

Die stereoisomeren 9-Azodecaline **3c** und **3t** zerfallen also mit fast gleicher Geschwindigkeit und Aktivierungsenthalpie und nur wenig schneller als Azoisobutan. Die Hypothese von Bartlett, daß im Übergangszustand der Radikalbildung die pyramidale Struktur an C-9 des Decalingerüsts noch erhalten ist, findet durch diese Ergebnisse, also auch für die Azoalkanthermolyse, eine Bestätigung. Da es sich um eine stark endotherme Radikalbildungsreaktion handelt¹⁶⁾, kann man annehmen, daß auch die primär entstehenden Radikale pyramidal sind. Sicher ist die Konformationsbarriere dieser bicyclischen Brückenkopfradikale **2c** und **2t** höher als die für *tert*-Butylradikale angenommene (s. o.)^{8,9)}, so daß die eingangs geschilderten Abfangversuche gut zu verstehen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Fritz, Basel, für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Synthetische Arbeiten

cis- und *trans*-9-Decalylamin

Die reinen *cis*- bzw. *trans*-Decalin-9-carbonsäuren¹⁹⁾ wurden mit Thionylchlorid in die Carbonsäurechloride³⁾ und mit aktiviertem Natriumazid²⁴⁾ in die Isocyanate übergeführt. Hierzu wurden 4,55 g (70 mmol) NaN_3 ²⁴⁾ in 60 ml trockenem Xylol suspendiert und unter Rühren mit 12 g (60 mmol) Säurechlorid tropfenweise versetzt. Anschließend wurde unter Rühren langsam bis auf 50°C erwärmt, wobei starke N_2 -Entwicklung einsetzte. Sobald diese nachließ, erhitze man zum Abschluß der Reaktion auf 150°C, bis kein Gas mehr entstand. Nach Abkühlen wurde von restlichem NaN_3 abfiltriert. Die so gewonnenen Lösungen der Isocyanate wurden mit 50 ml konz. Salzsäure langsam erwärmt, wobei ab 40°C starke CO_2 -Entwicklung einsetzte. Nach deren Ende erhitze man 1 h auf 120°C. Die erkaltete wäßr. Phase wurde abgetrennt und das Xylol mehrmals mit 4 N HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Lösungen wurden mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht und 6 mal mit je 100 ml Petrolether (60–80°C) extrahiert. Nach Trocknen mit KOH isolierte man die Amine durch Destillation: 8,0 g (87%) *trans*-9-Decalylamin; Sdp. 88–90°C/13 Torr (Lit.²⁵⁾ 90°C/13 Torr). $n_D^{20} = 1.4925$, bzw. 8,2 g (89%) *cis*-9-Decalylamin; 90–92°C/11 Torr (Lit.²⁵⁾ 82°C/8 Torr), $n_D^{20} = 1.4979$.

9-Azo-*cis*- und 9-Azo-*trans*-decalin 3c und 3t: 1,66 ml (25,2 mmol) IF_3 und 6,0 ml (73,3 mmol) absol. Pyridin wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren bei –30°C in 1 h mit der Lösung von 5,1 g (33 mmol) 9-Decalylamin tropfenweise versetzt. Es wurde 1 weitere h bei –20°C und 2 h bei 0°C gerührt und anschließend Wasser zugegeben bis zur Phasentrennung. Die organische Phase wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, verd. NaHCO_3 -Lösung und erneut mit Wasser bei 0°C neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und bei 0°C i. Vak. eingengt. Die Azoverbindungen wurden durch Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Merck, Akt.-St. I) in Petrolether isoliert. Umkristallisieren aus Petrolether (60–80°C) ergab:

9-Azo-*trans*-decalin (3t): 1,5 g (30%); Schmp. 98°C. λ_{max} (Isooctan) = 396 nm ($\epsilon = 20$ Liter/mol · cm). – ^{13}C -NMR δ 70,24 (s, C-9), 46,5 (d, C-10), 38,86 (t, C-1 und C-8), 29,41 (t, C-4 und C-5), 27,03 (t, C-3 und C-6), 22,10 (t, C-2 und C-7).

9-Azo-*cis*-decalin 3c: Isolierung ohne Chromatographie durch Kristallisation aus Petrolether möglich; 2,0 g (40%), Schmp. 87°C. λ_{max} (Isooctan) = 384 nm ($\epsilon = 18$ Liter/mol · cm). – ^{13}C -NMR: δ 70,41 (s, C-9), 39,01 (d, C-10), 32,15 (t, C-1 und C-8), 28,03 (t, C-4 und C-5), 22,56 (t, C-2 und C-7), 23,39 (t, C-3 und C-6).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (302,5) Ber. C 79,41 H 11,33 N 9,26

3t: Gef. C 79,41 H 11,48 N 9,00

3c: Gef. C 79,57 H 11,38 N 9,49

Produkte der Thermolysereaktionen

20 mg 3 wurden in 1 ml Ethylbenzol gelöst, in eine Ampulle gefüllt, entgast und unter N_2 abgeschmolzen. Nach 24stdg. Erhitzen auf 180°C wurden in die geöffnete Ampulle 7 mg Naphthalin als GC-Standard eingewogen. Die GC-Flächenfaktoren wurden mit Vergleichsproben unabhängig bestimmt. Die quantitativen Analysen führte man mit einem Perkin-Elmer-Frakto-

²⁴⁾ C. Naegeli, K. Grüntuch und P. Lendorff, Helv. Chim. Acta 12, 233 (1929).

²⁵⁾ W. Hüchel und M. Blohm, Liebigs Ann. Chem. 502, 114 (1933).

meter F 20 mit FID und Autolab-Integrator in einer 2m-Stahlsäule mit 15% SE 30 auf Kieselgur bei 120–180°C durch. Weitere Produkte ließen sich auch auf Apiezon- und Carbowax-Säulen nicht nachweisen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Produkte der Thermolyse von 20 mg 3 in 1 ml Ethylbenzol bei 180°C (in mol/mol 3)

	3c	3c ^{a)}	3t	3t ^{a)}
<i>trans</i> -Decalin	1.05	1.21	1.12	1.20
<i>cis</i> -Decalin	0.63	0.55	0.58	0.48
1,9-Octalin	0.22	—	0.21	—
9,10-Octalin	—	0.04	—	0.05
2,3-Diphenylbutan	0.68	—	0.70	—
Diphenyldisulfid	—	0.72	—	0.88

^{a)} Zusatz von 11 mg Thiophenol.

Kinetische Messungen

Die Messungen wurden, wie früher beschrieben¹⁾, mit der Ampullentechnik und UV-spektroskopischer Konz.-Bestimmung am Absorptionsmaximum durchgeführt. Die Anfangskonzentration an 3 war in allen Versuchen 0.06 mol/Liter. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

[271/76]