

Aliphatische Azoverbindungen, XIII¹⁾**cis- und trans-1-Azonorbornan**

Michael Schmittel^a, Andreas Schulz^{a†}, Christoph Rüdhardt^{*a}
und Erich Hädicke^b

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

Ammoniaklaboratorium der BASF AG^b,
D-6700 Ludwigshafen a. Rh.

Eingegangen am 16. Februar 1981

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit von *cis*- in *trans*-1-Azonorbornan (**1**) folgt bei 96.6°C linear dem Polaritätsparameter E_T^{30} in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln. Die geringe Steigung -0.034 dieser Korrelation deutet auf einen theoretisch vorgeschlagenen einfachen Inversionsmechanismus. In protischen Lösungsmitteln verläuft die Isomerisierung viel schneller, wofür ein durch H-Brücken begünstigter Rotationsmechanismus möglich gehalten wird. Reaktionsenthalpie und Aktivierungsparameter der *cis-trans*-Isomerisierung und die Aktivierungsparameter der Thermolyse von *trans*-1-Azonorbornan gestatten die Aufstellung eines vollständigen Enthalpiendiagramms. Die Struktur von *cis*-**1** wurde durch Röntgenanalyse bei -60°C bestimmt. Die starke Winkeldeformation und der normale NN-Abstand im Kristall werden durch Kraftfeldrechnungen richtig wiedergegeben.

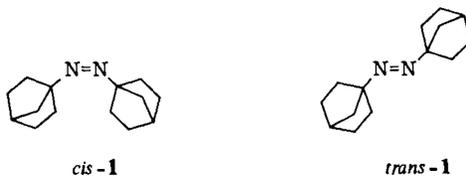
Aliphatic Azo Compounds, XIII¹⁾**cis- and trans-1-Azonorbornane**

The rates of isomerisation of *cis*-1-azonorbornane to the *trans*-isomer at 96.6°C in a series of aprotic solvents follow a linear correlation with E_T^{30} . The small slope of this correlation -0.034 argues for isomerisation via semilinearisation in agreement with theory. In protic solvents the isomerisation proceeds faster possibly due to a faster isomerisation by bond rotation which could be favoured by H-bonding. The heat and the activation parameters of the isomerisation and the activation parameters of thermal decomposition of *trans*-1-azonorbornane allow the construction of a complete enthalpy diagram of this system. The structure of *cis*-1-azonorbornane was determined by X-ray analysis at -60°C . The observed angle deformations and the normal NN-bond lengths are reproduced by force field calculations.

cis- und *trans*-1-Azonorbornan (*cis*-**1** und *trans*-**1**) nehmen unter den aliphatischen Azoverbindungen Sonderstellungen ein²⁾.

Das *trans*-Isomere ist, wegen der hohen Spannung der bei der Thermolyse entstehenden 1-Norbornylradikale, eines der stabilsten *trans-tert*-Azoalkane^{3,4)}. Das *cis*-Isomere⁵⁾ ist, neben *cis*-1-Azobicyclo[2.1.1]hexan²⁾ das einzige kristallin isolierte *cis-tert*-Azoalkan. Im Gegensatz zu ande-

ren *cis-tert*-Azoalkanen zerfällt es beim Erwärmen nicht in Radikale^{2,6-8}), sondern es isomerisiert schneller zum *trans*-Isomeren, als es zerfällt⁵).

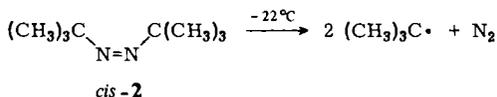


In vorliegender Arbeit wird zu folgenden Themen berichtet:

1. Wie beeinflusst die Solvenspolarität die Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung und lassen sich daraus Rückschlüsse auf den Isomerisierungsmechanismus ziehen?
2. Präzise Ableitung eines Enthalpiediagramms des Gesamtsystems²⁾, i. e. Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der *cis-trans*-Isomerisierung und der Thermolyse von *trans*-1 sowie der Isomerisierungsenthalpie in Lösung.
3. Strukturanalyse durch Röntgenbeugung bzw. Kraftfeldrechnungen.

Der Einfluß der Solvenspolarität auf die *cis-trans*-Isomerisierung

In einer früheren Arbeit hatten wir festgestellt⁶⁾, daß der bereits bei -22°C erfolgende homolytische Zerfall von *cis*-2-Azo-2-methylpropan (*cis*-2) in polaren Lösungsmitteln langsamer erfolgt als in unpolaren. Die Auftragung von $\log k$ gegen E_{T}^{30} ergab eine lineare Korrelation mit der Steigung $a = -0.07$. Da wir für diese Reaktion einen früh liegenden Übergangszustand annehmen^{2,7)}, haben wir dieses Ergebnis durch Abnahme des Dipolmoments von *cis*-2 im Aktivierungsprozeß durch Aufweitung eines oder beider CNN-Winkel⁹⁾ gedeutet. Weil auch für die *cis-trans*-Isomerisierung von Azoalkanen ein Inversionsmechanismus mit Aufweitung eines CNN-Winkels vorgeschlagen wurde²⁾, sollte auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit von *cis*-1 zu *trans*-1 vom Solvens beeinflusst sein. Die Größenordnung des Effektes könnte mechanistische Rückschlüsse gestatten¹⁰⁾.



Unsere ersten orientierenden Messungen der Aktivierungsparameter der Isomerisierung *cis*-1 zu *trans*-1 in Dodecan wichen vor allem in ΔS^{\ddagger} stark von einem durch Engel in Xylol bestimmten Wert¹¹⁾ ab, bei dessen Bestimmung zur Unterdrückung möglicher Säurekatalyse Triethylamin zugesetzt worden war. Deshalb setzten wir auch bei unseren neueren Messungen Triethylamin zu und bemühten wir uns mit besonderer Sorgfalt, Fehler in der Temperaturmessung und der Endwertbestimmung bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion zu vermeiden.

Zur kinetischen Messung wurde die Konzentrationsabnahme des kristallin eingewogenen *cis*-1 durch Verfolgen der Abnahme der Extinktion am Absorptionsmaximum (zwischen 415 nm und 426 nm je nach Solvens) verfolgt. *trans*-1 besitzt bei diesen Wellenlängen nur eine geringfügige, die Messungen nicht störende Endabsorption. Die Auswertung der Messungen folgte nach dem Gesetz der 1. Ordnung.

$$\ln \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_t - E_{\infty}} = kt$$

Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel erwies sich als schwierig, weil das zugesetzte Triethylamin mit ungesättigten polaren Gruppen unter Ausbildung einer breiten Absorption um 400 nm reagierte¹²⁾. Bei den verwendeten Lösungsmitteln war diese Störung während der ersten drei Halbwertszeiten minimal, nach zehn Halbwertszeiten allerdings so stark, daß eine präzise Endwertbestimmung nicht möglich war. Zur Bestimmung von E_∞ wurde daher rechnerisch der relative Fehler $\Delta k/k$ jeder Kinetik in Abhängigkeit von E_∞ minimiert, bis der beste E_∞ -Wert erreicht war. Bei Lösungsmitteln ohne Störabsorption stimmte der so ermittelte Wert von E_∞ mit dem gemessenen überein. Ein ähnliches Verfahren wurde jüngst auch von anderer Seite eingeführt¹³⁾. Da Fehler in der Temperaturmessung ΔS^\ddagger stark beeinflussen können, wurde die Reaktionstemperatur jeweils direkt mit einer während der ganzen Messung in die Meßküvette eintauchenden Diode elektronisch bestimmt. Die Temperaturkonstanz war $\pm 0.1^\circ\text{C}$, zur Eichung diente ein Eichthermometer.

In Tab. 1 finden sich die Ergebnisse der kinetischen Messungen.

Tab. 1. Kinetik der Isomerisierung von *cis*-1-Azonorbornan (*cis*-1) in *trans*-1-Azonorbornan (*trans*-1) in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	E_T^{30} a)	$10^4 k_1$ [s ⁻¹]	$T^\circ\text{C}$	ΔH^\ddagger b) [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger b) [Clausius]	$n^c)$
<i>n</i> -Dodecan	31.0	7.26 ^{d)}	96.6 ^{e)}	27.8 ± 0.1	1.9 ± 0.3	6
<i>n</i> -Dodecan ^{f)}	31.0	7.10 ^{d)}	96.6	28.0 ± 1.0	2 ± 3	6
<i>o</i> -Xylol ^{f)}	34.3	5.29	96.35	—	—	—
<i>o</i> -Xylol ^{f, g)}	34.3	7.35 ^{d)}	96.35	30.9 ± 0.5	12.0 ± 1.3	—
Anisol ^{f)}	37.2	3.94 ^{d)}	96.6	29.8 ± 0.7	6 ± 2	6
Benzonitril ^{f)}	42.0	3.03 ^{d)}	96.6	27.9 ± 1.3	0.4 ± 4	4
DMF ^{f)}	43.8	2.55	96.6	—	—	—
1-Decanol ^{f)}	47.6	4.23 ^{d)}	96.6	29.2 ± 0.7	5 ± 2	5
1,4-Butandiol ^{f)}	53.3	2.25 ^{d)}	96.6	28.3 ± 0.3	1 ± 1	4
Isoamylalkohol	47.0	4.04 ^{d)}	96.6 ^{e)}	28.6 ± 0.5	3 ± 1	7
Cyclohexanon	40.8	4.68 ^{d)}	96.6 ^{e)}	29.9 ± 0.1	7 ± 1	3

a) c.f. Lit.¹⁰⁾. — b) ± statistischer Fehler. — c) n = Anzahl der kinetischen Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter, verteilt über 20°C. — d) Aus Aktivierungsparametern interpolierter Wert. — e) Temperaturmessung durch Quecksilberthermometer in der Meßküvette. — f) Zusatz von 1.5 Vol.-% Triethylamin. — g) Werte aus Lit.¹¹⁾.

Die gute Übereinstimmung der in *n*-Dodecan mit und ohne Triethylaminzusatz durchgeführten Messungen legt nahe, daß Triethylaminzusatz nicht unerlässlich ist. Andererseits stellten wir qualitativ fest, daß Zusatz von 1.5 Vol.-% Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure zur Reaktion in 1-Decanol zu so schneller Isomerisierung führt, daß die Reaktion bei 96°C nicht mehr verfolgt werden konnte.

Trägt man $\log k$ gegen die E_T^{30} -Werte der Solvenspolarität¹⁰⁾ auf, so erhält man einen komplexeren Zusammenhang als erwartet (Abb. 1). Die Werte in fünf nicht protischen Lösungsmitteln liegen auf einer guten Korrelationsgeraden ($r = 0.993$) mit der Steigung -0.034 ± 0.003 , während die Isomerisierung in den alkoholischen Lösungsmitteln und Cyclohexanon schneller eintritt, als es nach ihrer Polarität zu erwarten war.

Die Steigung -0.034 der Korrelation in Abb. 1 ist fast genau halb so groß wie die Steigung -0.071 der entsprechenden Korrelation des homolytischen Zerfalls von *cis*-2-

Azo-2-methylpropan (*cis*-2)⁶⁾ (s.o.). Wenn man von der unterschiedlichen Meßtemperatur absieht¹⁴⁾, kann man den Schluß ziehen, daß die Änderung des Dipolmoments im Aktivierungsprozeß der Isomerisierung von *cis*-1 zu *trans*-1 etwa halb so groß ist wie im Aktivierungsprozeß des homolytischen Zerfalls von *cis*-2. Dies kann als weiteres Indiz²⁾ dafür gewertet werden, daß bei der *cis*-*trans*-Isomerisierung unter Inversion am Stickstoff nur ein NNC-Winkel vergrößert wird¹⁵⁾ im Gegensatz zur früher postulierten Vergrößerung beider NNC-Winkel bei der homolytischen Zerfallsreaktion von *cis*-2.

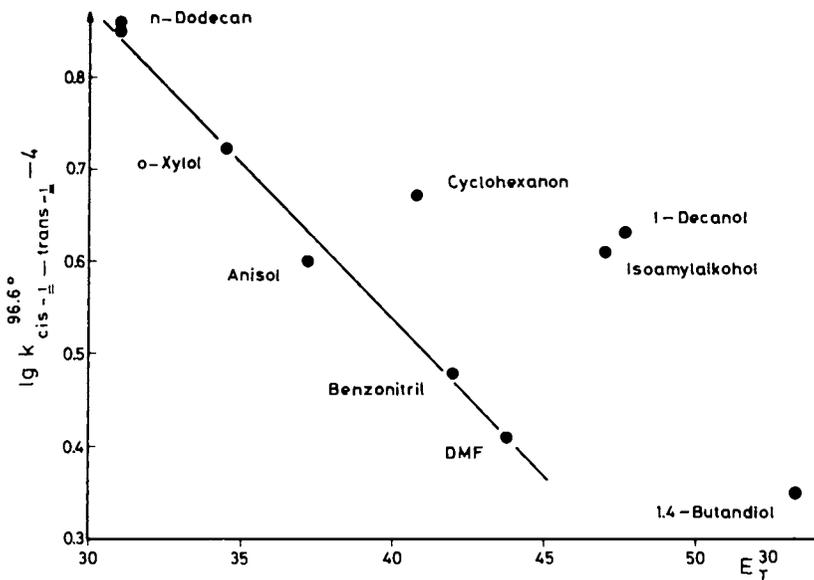
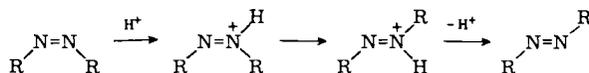


Abb. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von *cis*-1 zu *trans*-1

Die erhöhte Isomerisierungsgeschwindigkeit in den alkoholischen Lösungsmitteln (s. Abb. 1) spricht für einen Wechsel im Mechanismus. Dabei könnte es sich um eine Erniedrigung des N=N-Doppelbindungscharakters durch Protonenübertragung bzw. Ausbildung einer starken H-Brückenbindung zwischen dem alkoholischen Solvens und der *cis*-Azogruppierung handeln. Hierdurch könnte eine Isomerisierung durch Rotation in den Vordergrund treten.



Über die Basizität aliphatischer *cis*-Azoalkane ist jedoch nichts bekannt. Allerdings weiß man, daß *cis*-Azobenzol mit einem pK_a von -2.25 basischer ist als *trans*-Azobenzol ($pK_a = -2.95$)¹⁶⁾ und daß das *trans*-Azobenzol selbst mit sterisch behinderten Alkoholen und Phenolen Wasserstoffbrücken-Komplexe ausbildet¹⁷⁾. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß die Isomerisierung *cis*-1 \rightarrow *trans*-1 durch Essigsäure oder

Trifluoressigsäure um mehrere Zehnerpotenzen beschleunigt wird, wie es auch für *cis*-2-Azo-2-methylpropan in der Literatur beschrieben ist¹⁸⁾.

Enthalpiediagramm für *cis*-1 und *trans*-1

Engel hat bereits aus der Aktivierungsenthalpie und der Reaktionsenthalpie der *cis*-*trans*-Isomerisierung sowie der Aktivierungsenthalpie des homolytischen Zerfalls von *trans*-1 ein vollständiges Enthalpiediagramm aufgestellt^{2,5)}. Da einerseits die Isomerisierungsgeschwindigkeit aber nur in vorläufigen Messungen^{5,11)} in der Schmelze bestimmt worden war, und andererseits die Zuverlässigkeit der Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von *trans*-2 nicht unumstritten war²⁻⁴⁾, bestimmten wir diese beiden Größen erneut.

Bei dem Versuch, die Messung der Isomerisierungsenthalpie von kristallisiertem *cis*-1 durch DSC zu wiederholen, stellten wir bei 56°C eine endotherme Phasenumwandlung und einen Schmelzpunkt von 109°C fest (Heizrate 20°C/min), der wesentlich höher liegt als er bei der Bestimmung im Schmelzpunktsröhrchen (92.5–93°C)⁵⁾ gefunden wurde. Dies liegt vermutlich an der großen Aufheizgeschwindigkeit von ca. 20°C/min bei der DSC-Messung. Sofort nach dem Schmelzvorgang beginnt nämlich die exotherme Isomerisierung zu *trans*-1, die bei langsamer Aufheizrate zu einer Schmelzpunktsdepression von *cis*-1 beitragen könnte. In der DSC-Kurve geht die exotherme *cis*-*trans*-Isomerisierung ohne scharfe Trennung in die ebenfalls exotherme Kristallisation von *trans*-1 über, weshalb wir unter diesen Bedingungen weder eine exakte Schmelzwärme noch eine genaue Isomerisierungswärme bestimmen konnten. Der Schmelzpunkt von *trans*-1 lag bei 166°C, unabhängig vom Meßvorgang.

Eindeutiger war die Bestimmung der Isomerisierungsenthalpie von *cis*-1 in Lösung. Sie ist in Dodecan 18.8 kcal/mol und in DMF 19.3 kcal/mol, also innerhalb der Fehlergrenze gleich. Der für den Solvenseinfluß auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit (s. Tab. 1) verantwortlich gemachte Solvatationseffekt ist offenbar zu klein, um auch durch Messung der Isomerisierungswärme erfaßt zu werden. Auch die Lösungswärme von *cis*- und *trans*-Azobenzol zeigt zwischen Cyclohexan und dem polaren Cyclohexanon den gleichen Unterschied von 0.9 kcal/mol¹⁹⁾. In anderem Zusammenhang war geschlossen worden, daß Wechselwirkungen zwischen Solvens und Substrat nicht nur durch das Gesamtdipolmoment des Substrats bestimmt werden, sondern vielmehr durch die Solvatationseigenschaften der einzelnen funktionellen Gruppen²⁰⁾.

Die früher bei 354–381°C vorgenommenen Messungen der Geschwindigkeit und der Aktivierungsparameter der Thermolyse von *trans*-1^{3,4)} litten darunter, daß einerseits kein präziser Hochtemperaturthermostat verfügbar war und andererseits Benzol als Solvens verwendet wurde.



Da dieses Lösungsmittel kein guter H-Donor ist, konnte induzierter Zerfall nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Um zuverlässige Werte zu erhalten, führten wir neue Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit von *trans*-1 bei 360–401°C mit einem erprob-

ten Hochtemperaturthermostaten²¹⁾ in Mesitylen durch gaschromatographische Verfolgung der Konzentrationsabnahme von *trans*-1 durch. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

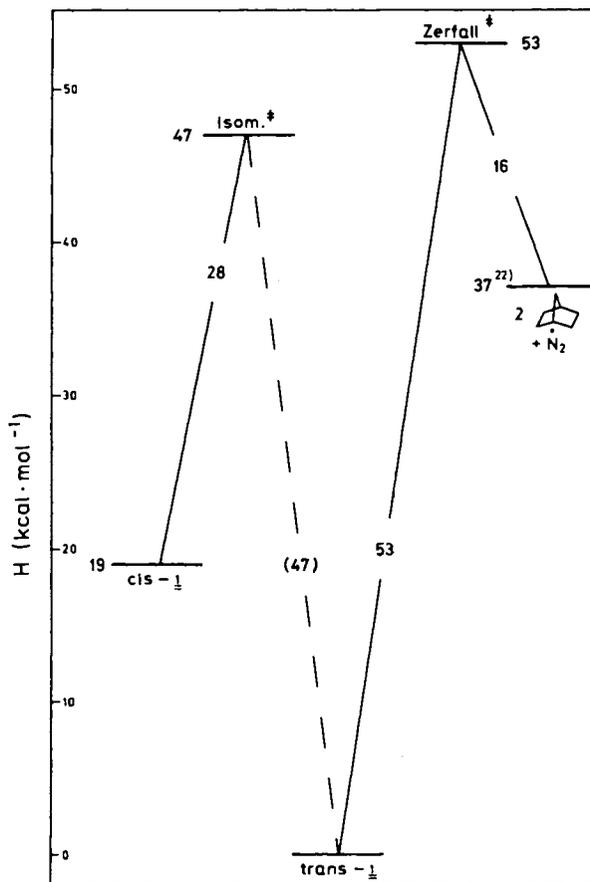


Abb. 2. Enthalpiediagramm von *cis*-1 und *trans*-1 sowie den Übergangszuständen für die Isomerisierung und den Zerfall. (Gestrichelte Linie entspricht nicht gemessener Enthalpie.) Angaben in kcal/mol. Die Aktivierungs- und Isomerisierungsenthalpien wurden in Lösung bestimmt, die Reaktionswärme der Thermolyse von *trans*-1 entspricht dem Gaszustand

Tab. 2. Kinetische Messungen der Thermolyse von *trans*-1 in Mesitylen

$T^{\circ}\text{C}$	$10^4 k_1$ [s^{-1}]	$\Delta k/k^a$ [%]	n^b	ΔH^{\ddagger} [kcal/mol]	ΔS^{\ddagger} (Clausius)
359.8	0.450	1.3	11		
374.1	1.176	2.4	9		
389.8	3.179	3.1	9	52.57 ± 0.25^a	3.2 ± 0.4^a
400.9	6.147	1.4	9		

a) Statistischer Fehler. – b) Anzahl der Meßpunkte.

Interessant ist die Feststellung, daß trotz abweichender ΔH^* - und ΔS^* -Werte gegenüber früher ($\Delta H^* = 54.0 \pm 2.3$ kcal/mol, $\Delta S^* = 9.1 \pm 3.5$ e. U.)⁴⁾ die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* (400°C) = 49.5 ± 1 kcal/mol innerhalb der Fehlergrenze in Benzol und Mesitylen gleich gefunden wurden. Dies legt nahe, daß auch die früheren Messungen in Benzol nicht stark durch induzierten Zerfall beeinflußt waren. Auch eine Konzentrationsvariation von *trans*-1 um den Faktor 4 führte bei Probemessungen in Mesitylen zu keinem nennenswerten Unterschied der Zerfallsgeschwindigkeit. Bei der Thermolyse von *trans*-1 in Mesitylen wurde Norbornan mit 99% Ausbeute als Produkt bestimmt. Dies widerspricht ebenfalls einer induzierten Zerfallsreaktion und spricht für sauberen spontanen Zerfall.

Faßt man die kinetischen und thermochemischen Resultate zusammen, so ergibt sich das in Abb. 2 wiedergegebene Enthalpiediagramm, das sich von dem von Engel publizierten^{2,11)} nur quantitativ etwas unterscheidet.

Strukturanalyse und Kraftfeldrechnungen

Die vergleichsweise hohe thermische Stabilität von *cis*-1 bot die Gelegenheit, erstmals die Röntgenstrukturanalyse eines *cis*-*tert*-Azoalkans durchzuführen²⁾. Die Strukturbestimmung und die oben diskutierten thermochemischen Daten besitzen dabei besondere Aktualität zur Prüfung der jüngst publizierten Kraftfelder für Azoverbindungen, die es gestatten, Strukturen und Bildungsenthalpien zu berechnen^{25,26)}.

Nachdem sich *cis*-1 aber für eine Strukturbestimmung unter normalen Bedingungen als zu instabil erwiesen hatte¹¹⁾, wurden die Messungen bei -60°C unter Rotlicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis zum *R*-Faktor von 0.048 verfeinert. *cis*-1 besitzt im Kristallgitter eine unsymmetrische Struktur (C_1 ; s. Abb. 3), wahrscheinlich als Folge von Packungskräften. Für *cis*-Azomethan war durch Mikrowellenspektroskopie²⁷⁾ sowie ab initio-Rechnungen²⁸⁾, also für den Gaszustand, C_{2v} -Symmetrie festgestellt worden.

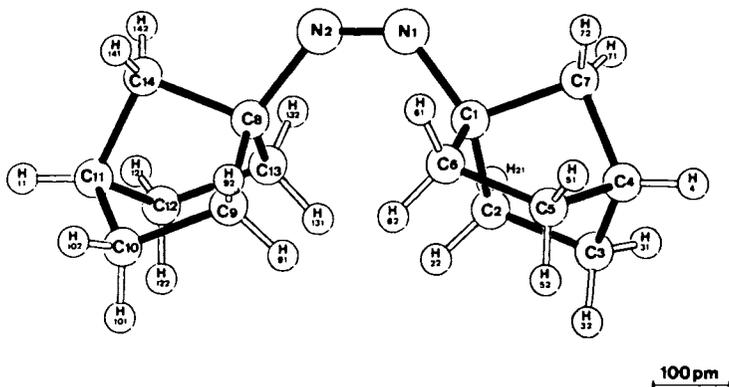


Abb. 3. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von *cis*-1

Die Atomkoordinaten (Tab. 8), anisotropen Temperaturfaktoren (Tab. 9), Bindungslängen (Tab. 10) und Bindungswinkel (Tab. 11) sind im experimentellen Teil aufgelistet. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten wurden für *cis*-1 und *trans*-1 Kraftfeldrechnungen mit den Kraft-

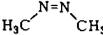
feldern von Kao²⁵⁾ und Snyder²⁶⁾ durchgeführt, die dem Rechenprogramm MM1 von Allinger²⁹⁾ angepaßt sind. Zur Diskussion sind ausgewählte Strukturparameter für *cis*-1 und *trans*-1 in Tab. 3 zusammengefaßt. Experimentelle Strukturdaten einiger anderer *cis*-Azoverbindungen finden sich zum Vergleich in Tab. 4.

Tab. 3. Strukturdaten von *cis*- und *trans*-Azonorborenan 1 (*cis*-1 und *trans*-1)
(Abstände in pm, Winkel in grad)

Methode	RS ^{a)}	<i>cis</i> -1		<i>trans</i> -1	
		Kao ^{c)}	EFF ^{b)} Snyder ^{d)}	Kao ^{c)}	EFF ^{b)} Snyder ^{d)}
Symmetrie	C ₁	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂
$d(N^1 - N^2)$	124.4	125.4	124.9	125.4	124.5
$d(C^1 - N^1 / C^8 - N^2)$	148.8/149.6	148.5	148.4	148.5	147.4
$\Theta(C^1 - N^1 - N^2 / C^8 - N^2 - N^1)$	129.2/129.4	129.8	125.6	108.6	111.0
$\Theta(C^2 - C^1 - N^1 / C^9 - C^8 - N^2)$	120.7/122.2	120.5	123.8	114.5	114.5
$\Theta(C^6 - C^1 - N^1 / C^{13} - C^8 - N^2)$	115.1/113.0	116.8	117.8	114.4	114.3
$\Theta(C^7 - C^1 - N^1 / C^{14} - C^8 - N^2)$	107.7/107.3	104.8	100.1	112.7	113.3
$\Theta(C^1 - N^1 = N^2 - C^8)$	3.0	0.6	0.1	179.4	179.9
$\Theta(C^7 - C^1 - N^1 - N^2 / C^{14} - C^8 - N^2 - N^1)$	165.6/161.9	164.9	166.3	176.7	177.2
$r(H^{22} \dots H^{91})^e)$	194	226	229	-	-
$r(H^{62} \dots H^{91})^e)$	212	235	229	-	-
$r(H^{22} \dots H^{131})^e)$	224	235	229	-	-
$r(H^{62} \dots H^{92})^e)$	224	251	247	-	-
$r(H^{21} \dots H^{131})^e)$	236	251	247	-	-

a) Röntgenstrukturanalyse, siehe Text. – b) Kraftfeldberechnungen mit dem Allinger-MM1-Programm²⁹⁾. – c) Azoalkan-Parameter nach Kao²⁵⁾. – d) Azoalkan-Parameter nach Snyder²⁶⁾. – e) Die C–H-Abstände wurden für diese Rechnungen auf 108 pm gesetzt.

Tab. 4. Strukturdaten von *cis*-Azoverbindungen

					<i>cis</i> -1
Methode ^{a)}	MW ³⁶⁾	RS ³⁷⁾	RS ³⁷⁾	MW ²⁷⁾	RS
N=N (pm)	125.3 ± 0.4	126.0 ± 0.4	125.1 ± 0.4	125.4	124.4 ± 0.4
N–C (pm)	151.2 ± 0.3	148.7 ± 0.3	146.6 ± 0.4	148.0	149.2 ± 0.3
∠ NNC (Grad)	108.4 ± 0.3	114.7 ± 0.1	115.7 ± 0.2	119.3	129.3 ± 0.3

a) MW = Mikrowellenspektroskopie; RS = Röntgenstrukturanalyse.

Strukturelle Besonderheiten von *cis*-1 im Vergleich zu *trans*-1 finden sich, wie erwartet, vornehmlich im Zentrum des Moleküls. Sie sind durch die starke Repulsion zwischen den *cis*-ständigen Norbornyleinheiten geprägt, die an sehr kurzen H...H-Abständen erkennbar sind (s. Tab. 3). Ähnlich kurze Abstände hatte Engel auch in *cis*-Azomethan festgestellt²⁷⁾. Als doppelter van-der-Waals-Radius gilt allgemein 240 pm³⁰⁾. Noch kürzere Abstände sind von hochverzweigten Kohlenwasserstoffen her bekannt³¹⁾. Dieser Repulsion weicht das Molekül durch extreme Aufweitung der NNC-

Bindungswinkel aus, die mit 129° um 10° größer sind als in *cis*-Azomethan (s. Tab. 4) und 20° größer als für *trans*-1 berechnet wurde. Auch der Bindungswinkel $C^2C^1N^1$ (bzw. $C^9C^8N^2$) ist aus dem gleichen Grund in *cis*-1 (120.7 bzw. 122.2°) gegenüber *trans*-1 (zu 114.5° berechnet)³²⁾ stark aufgeweitet. Dies wird durch starke Verkleinerung des Bindungswinkels $C^7C^1N^1$ (bzw. $C^{14}C^8N^2$) auf 107.5° kompensiert. Die Struktur von *cis*-1 bestätigt daher die Regel, daß eine Verringerung von van-der-Waals-Repulsionen energetisch am billigsten durch Winkeldeformationen erreicht wird, da deren Kraftkonstanten geringer sind als die von Bindungsdehnungen³¹⁾. Auch die Daten in Tab. 4 bestätigen dies.

Die NN- und CN-Bindungslängen in *cis*-1 und *trans*-1 sind nämlich kaum unterschiedlich. Im Vergleich zu *cis*-Azomethan (s. Tab. 4) stellt man sogar eher eine Verkürzung der NN-Bindung fest, die nur durch eine vergleichsweise schwache Verlängerung der CN-Bindung kompensiert ist (s. Tab. 4). Auch in den hochgespannten cyclischen *cis*-Azoalkanen der Tab. 4 schwanken die Bindungslängen nur wenig. Der Torsionswinkel CNNC von *cis*-1 weicht mit 3.0° wenig von der idealen planaren *cis*-Konfiguration ab, im Gegensatz zu *cis*-Azomethan²⁷⁾. Der entsprechende Torsionswinkel in *cis*-Azobenzol ist mit 8° sogar deutlich größer³³⁾, weil die scheibenförmigen Phenylreste sich auf diesem Wege am einfachsten ausweichen können. Alle übrigen Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den bekannten Daten des Norbornans^{34,35)} überein.

Beim Vergleich der durch Kraftfeldberechnungen erhaltenen Strukturdaten in Tab. 3 mit den experimentellen Werten fällt auf, daß mit den Parametern von *Kao*²⁵⁾ die oben diskutierten Winkeldeformationen in *cis*-1 deutlich besser reproduziert werden als mit den Parametern von *Snyder*²⁶⁾.

*Kao*²⁵⁾ hat im Gegensatz zu *Snyder*²⁶⁾ das freie Elektronenpaar am sp^2 -hybridisierten Stickstoff in das Kraftfeld einbezogen. Für *trans*-1 liefern beide Kraftfelder fast gleiche Werte. Unterschiedlich behandelt haben beide Autoren^{25,26)} auch die Parameter zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie ΔH_f° (gas). *Snyder* unterschied für das Inkrement CNNC, ob es sich um ein *trans*- oder *cis*-Azoalkan handelt, während *Kao* nur ein gemeinsames Inkrement verwendet. Durch Berechnung der Spannungsenthalpie – wobei die von *von Schleyer* aufgestellten, als spannungsfrei definierten „single-conformation“-Inkrement zur Berechnung des Bezugswertes der Normalbildungsenthalpie ΔH_f^N verwendet wurden³⁸⁾ – bietet sich die Möglichkeit einer weiteren Kontrolle der beiden Kraftfeldvarianten. Die Rechenergebnisse finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Bildungsenthalpien ΔH_f° und Spannungsenthalpien H_{Sp} ³⁸⁾ sowie Isomerisierungswärme *cis*-1 \rightarrow *trans*-1 aus Kraftfeldrechnungen

	EFF (<i>Kao</i>) ²⁵⁾ [kcal/mol]	EFF (<i>Snyder</i>) ²⁶⁾ [kcal/mol]
ΔH_f° (<i>cis</i> -1)	42.3	45.7
ΔH_f° (<i>trans</i> -1)	28.7	28.6
H_{Sp} (<i>cis</i> -1)	46.2	49.6
H_{Sp} (<i>trans</i> -1)	32.5	32.5
ΔH_{Isom} (<i>cis</i> -1 \rightarrow <i>trans</i> -1)	13.7	17.1

Aus der Differenz der Bildungsenthalpien bzw. Spannungsenthalpien von *cis*-1 und *trans*-1 (Tab. 5) errechnet sich die Isomerisierungswärme. Von den beiden Werten stimmt der nach Snyder²⁶⁾ berechnete (17.1 kcal/mol) mit dem experimentellen Wert (19 kcal/mol; s. o.) wesentlich besser überein als der nach Kao²⁵⁾ (13.7 kcal/mol) ermittelte. Die Differenz der Rechenwerte folgt aus den unterschiedlichen Spannungsenthalpien H_{Sp} für *cis*-1 nach den beiden Rechenverfahren.

Die berechnete Spannungsenthalpie von *trans*-1 (32.5 kcal/mol) steht in guter Übereinstimmung mit der Spannungsenthalpie von Norbornan (17.0 kcal/mol)^{23b)} bzw. 1-Methylnorbornan (15.6 kcal/mol)^{23b)}. Die gesamte Spannung von *trans*-1 liegt demnach in den beiden Norbornylresten.

Nach der Kraftfeldmethode lassen sich auch Dipolmomente berechnen. Für *cis*-1 erhielt man mit 3.76 D (Kao)²⁵⁾ bzw. 3.17 D (Snyder)²⁶⁾ Werte, die den Einfluß der Solvenspolarität auf die *cis-trans*-Isomerisierung verständlich machen (s. Tab. 1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Prof. P. S. Engel für wertvolle Anregungen und die Mitteilung unpublizierter Ergebnisse sowie Herrn Dr. H.-D. Beckhaus für die Beratung bei der Durchführung und Interpretation der Kraftfeldrechnungen. Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf dem Rechner UNIVAC 1100/81. Michael Schmittel dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Folgende Spektrometer wurden verwendet: UV-Spektrometer PMQIII (Kinetik) und DMR 21 der Fa. Zeiss; ¹H-NMR-Spektrometer EM 360 und EM 390 der Fa. Varian und WM 250 der Fa. Bruker; ¹³C-NMR-Spektrometer WP 80 der Fa. Bruker; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 421 und Beckman IR 5A; zur Gaschromatographie diente ein Fraktometer F20B der Fa. Perkin-Elmer mit FID und angeschlossenem Autolab Integrator unter Verwendung gepackter Stahlsäulen; zur Messung der Isomerisierungswärme verwendeten wir das DSC-2-Gerät der Fa. Perkin-Elmer. Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgte mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“ von Werner Barbe auf dem Rechner HP 9835 der Fa. Hewlett-Packard.

Darstellung von *cis*-1-Azonorbornan (*cis*-1)

trans-1-Azonorbornan wurde wie früher beschrieben dargestellt⁴⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.07 (t, C-3 und C-5), 32.28 (t, C-2 und C-6), 36.04 (d, C-4), 42.01 (t, C-7), 82.62 (s, C-1).

500 mg (2.3 mmol) *trans*-Azonorbornan in 170 ml absol. Toluol wurden in einem Photoreaktor 400 (Fa. Gränzel, Karlsruhe) bei Raumtemp. mit Licht von 350 nm bestrahlt. Nach ca. 1 h war das Photogleichgewicht erreicht und die Lösung intensiv gelb gefärbt. Dieses *cis/trans*-Gemisch (ca. 1:7) wurde über eine Aluminiumoxidsäule (basisch, Woelm Super 1 B) gegeben, wobei die *cis*-Verbindung quantitativ oben auf der Säule adsorbiert wurde, die *trans*-Verbindung aber leicht eluiert werden konnte. Die eluierte *trans*-Verbindung wurde wieder bestrahlt und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens wurde das *cis*-Azonorbornan auf der Säule angesammelt. Die Säule wurde mit absol. Toluol von *trans*-Verbindung gereinigt und das *cis*-Produkt mit absol. Methanol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhielt man die rohe *cis*-Verbindung, die aus absol. Petrolether (30–50 °C) umkristallisiert und bei –30 °C unter Lichtausschluß aufbewahrt wurde. Ausb. 110 mg (22%); Schmp. 94–97 °C (unkorr.) (DSC: 109 °C); (Lit.⁵⁾ 92.5–93.5 °C). – IR (KBr): 2950, 2870 (CH), 1560 (N=N), 1455 (CH) cm⁻¹. – UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 423 nm (88). – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄): δ = 1.36–1.93 (14 Ringpro-

tonen), 2.14 (d, 6 Protonen, $J_{1,2} = 8.5$ Hz), 2.24 (m, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.77$ (t, C-3 und C-5), 32.28 (t, C-2 und C-6), 34.33 (d, C-4), 47.76 (t, C-7), 81.45 (s, C-1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (218.3) Ber. C 77.01 H 10.16 N 12.83 Gef. C 77.23 H 10.29 N 13.01

Kinetik der Isomerisierung *cis*-1 \rightarrow *trans*-1

Verwendete Reagenzien

n-Dodecan und o-Xylol waren p. a. Proben der Fa. Aldrich bzw. Merck; Anisol wurde nach Drehbandkolonnendestillation (Sdp. $51^\circ\text{C}/22$ Torr) durch basisches Al_2O_3 (Woelm, Aktivität Super 1) filtriert; Benzonitril wurde nach zweimaliger Kolonnendestillation (Sdp. $70^\circ\text{C}/14$ Torr) über Molekularsieb 3 \AA getrocknet; DMF (Sdp. 153°C) wurde über Molekularsieb 3 \AA getrocknet; 1-Decanol p. a. (Merck) wurde über basisches Al_2O_3 (Woelm Aktivität Super 1) filtriert; 1,4-Butandiol wurde nach Kolonnendestillation (Sdp. $129^\circ\text{C}/15$ Torr) über Molekularsieb 3 \AA getrocknet; Triethylamin wurde über Na gekocht, destilliert (Sdp. 89°C) und über Molekularsieb 3 \AA getrocknet.

Kinetische Messungen

Bei allen Messungen wurden 1.5 Vol.-proz. Lösungen von Triethylamin im entsprechenden Solvens verwendet.

Die kinetischen Messungen wurden mit dem UV-Spektrometer PMQIII (Zeiss) mit einem thermostatisierten Aluminiumblock als Küvettenhalter ausgeführt. Die Temperatur wurde mit dem Regelgerät Kelvitron TRG 2.3 (Heraeus, Hanau) auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einer in die Meßlösung vollständig eintauchenden Meßdiode. 3–10 mg kristallisiertes *cis*-1 wurden auf ± 0.1 mg genau in eine 1-cm-Quarzküvette eingewogen und mit 3.3 ml Solvens gelöst. Die Küvette wurde dann mit einem die Meßdiode führenden Teflonstopfen verschlossen. Die Thermostatisierung dauerte 8–10 min. Jede der 20–40 Extinktionsmessungen einer Meßreihe wurde mit einer Temperaturkontrolle verbunden.

Die Messungen wurden mittels folgender Gleichung ausgewertet:

$$\ln \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty} = kt$$

E_0 = Extinktion zu Beginn der Messung

E_t = Extinktion zur Zeit t

E_∞ = berechnete Extinktion für $t = \infty$

Für jedes Lösungsmittel wurde graphisch nachgeprüft, daß eine Reaktion 1. Ordnung über mindestens drei Halbwertszeiten verifiziert war. Da E_∞ in manchen Lösungsmitteln nicht gemessen werden konnte, berechnete man $\Delta k/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante in s^{-1} , Δk = Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten in s^{-1}) in Abhängigkeit von E_∞ , bestimmte den minimalen relativen Fehler $\Delta k/k$ und erhielt so den E_∞ -Wert mit dem kleinsten Fehler. Die Ausgleichsgerade zur Bestimmung von k und Δk wurde mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“, Unterprogramm „Minimierung“ unter Benutzung der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate³⁹⁾ berechnet. Die Bestimmung von $\Delta k/k$ in Abhängigkeit von E_∞ wurde ohne die Eliminierung von Ausreißern vorgenommen, um den Datensatz nicht zu manipulieren. Die Linearität der erhaltenen Geraden wurde zeichnerisch oder mittels Computer-Plot überprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1 und Tab. 6.

Zum Nachweis der Säurekatalyse wurden Lösungen von 1.5 Vol.-% Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure in 1-Decanol als Solvens für die Isomerisierung eingesetzt. Bei 96°C war die Reaktion bereits zu schnell, um sie mit der üblichen Methodik messend verfolgen zu können.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten k der Isomerisierung *cis*-1 → *trans*-1
in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	T °C	$10^4 k$ [s ⁻¹]	$\Delta k/k$ [%]	Zahl der Meßpunkte
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	101.85	13.08	0.87	31
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	96.35	6.35	0.96	32
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	96.15	7.13	0.62	33
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	90.85	3.76	0.37	31
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	85.95	2.14	0.29	36
<i>n</i> -Dodecan ^{a)}	80.55	1.28	0.42	32
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	83.2	1.69	0.5	9
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	83.2	1.59	0.7	9
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	93.1	5.22	1.0	9
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	93.1	4.57	0.5	9
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	103.4	14.29	0.5	9
<i>n</i> -Dodecan ^{b)}	103.4	14.04	0.5	9
<i>o</i> -Xylol ^{a)}	96.35	5.29	0.36	30
Anisol ^{a)}	101.80	6.76	0.30	39
Anisol ^{a)}	96.35	3.96	0.19	35
Anisol ^{a)}	90.55	2.10	0.63	27
Anisol ^{a)}	89.85	1.88	0.41	24
Anisol ^{a)}	85.25	1.03	0.42	28
Anisol ^{a)}	81.00	0.64	0.52	23
Benzonitril ^{a)}	102.85	6.07	0.27	38
Benzonitril ^{a)}	97.60	3.15	0.48	37
Benzonitril ^{a)}	91.55	1.91	0.62	31
Benzonitril ^{a)}	81.85	0.60	0.42	28
DMF ^{a)}	96.60	2.55	2.67	13
1-Decanol ^{a)}	101.65	7.34	0.65	33
1-Decanol ^{a)}	95.95	4.12	0.27	35
1-Decanol ^{a)}	90.55	2.14	0.35	36
1-Decanol ^{a)}	85.85	1.19	0.69	32
1-Decanol ^{a)}	80.55	0.67	0.34	31
1,4-Butandiol ^{a)}	101.50	3.80	1.90	23
1,4-Butandiol ^{a)}	97.40	2.48	0.49	33
1,4-Butandiol ^{a)}	90.40	1.19	0.43	28
1,4-Butandiol ^{a)}	81.25	0.41	0.37	23
Isoamylalkohol ^{b)}	83.2	0.92	0.5	9
Isoamylalkohol ^{b)}	83.2	0.91	0.5	9
Isoamylalkohol ^{b)}	93.1	3.16	0.7	9
Isoamylalkohol ^{b)}	93.1	2.87	0.7	9
Isoamylalkohol ^{b)}	93.1	2.67	0.6	9
Isoamylalkohol ^{b)}	103.4	8.34	1.1	7
Isoamylalkohol ^{b)}	103.4	8.30	0.5	9
Cyclohexanon ^{b)}	83.2	0.98	0.7	9
Cyclohexanon ^{b)}	93.1	3.16	1.3	9
Cyclohexanon ^{b)}	103.4	9.99	1.2	9

a) 1.5 Vol.-% Triethylaminzusatz. – b) Temperaturkonstanz ± 0.2 °C.

Thermolyse von *trans*-1-Azonorboman (*trans*-1)*Produktbestimmung*

3.28 mg *trans*-1 in 0.30 ml Mesitylen wurden über 12 Halbwertszeiten (s.u.) bei 401 °C in einer abgeschmolzenen, entgasten Ampulle erhitzt. Der qualitative Nachweis von Norbornan erfolgte durch Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe (2-m-Stahlsäule mit 10% DC 200, 60 °C). Zur quantitativen Analyse diente *n*-Octan als interner Standard, der nach der Reaktion eingewogen wurde. Durch Doppelbestimmung wurden 2.87 mg, d. i. 99% Norbornan nachgewiesen.

Kinetik der Thermolyse

Die kinetischen Messungen der Thermolyse von *trans*-1 (0.05 M) in Mesitylen wurden in entgasten Ampullen in einem Zinnthermostaten durchgeführt, wie früher beschrieben⁴⁰. Die Analyse von *trans*-1 erfolgte gaschromatographisch mit elektronischer Integration unter Verwendung von Heptadecan als internem Standard. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“, Unterprogramm „GC-Kinetik“ unter Zuhilfenahme des Ausreißertests. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 2. In zusätzlichen Messungen bei 401.3 °C wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Zerfallskonstanten geprüft. Sie war für 5.3 mg bzw. 21.7 mg *trans*-1/ml mit $k_1 = 7.99$ bzw. $7.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ vernachlässigbar.

Bestimmung der Isomerisierungsenthalpie *cis*-1 → *trans*-1

Ca. 2–3 mg fein gepulvertes *cis*-1 wurden in das Unterteil des DSC-Spezialpfännchens eingewogen. Anschließend wurden 50 µl *n*-Dodecan bzw. DMF mit einer Hamiltonspritze zugefügt und das bis 30 at druckdichte Pfännchen verschlossen. Für Vergleichsmessungen wurde ein nur mit 50 µl Solvens beschicktes Pfännchen verwendet. Die Isomerisierungsenthalpie wurde mit einer Aufheizrate von 5 K/min gemessen. Die DSC-Kurve wurde planimetriert. Zur Eichung diente die Schmelzenthalpie von Indium. Die Berechnung der Isomerisierungsenthalpie ΔH_{Isom} erfolgte mit der Formel

$$\Delta H_{\text{Isom}} = \Delta H_{\text{Ind}} \cdot \frac{m_{\text{Ind}}}{m_{\text{cis-1}}} \cdot \frac{A_{\text{cis-1}}}{A_{\text{Ind}}} \cdot \frac{R_{\text{cis-1}}}{R_{\text{Ind}}} \cdot \frac{S_{\text{Ind}}}{S_{\text{cis-1}}}$$

$\Delta H_{\text{Ind}} = 6.79 \text{ cal/}^\circ$ (Schmelzenthalpie des Indiums)

m = Gewicht in mg

A = Fläche in Planimeteereinheiten

R = Empfindlichkeit in mcal/s

S = Schreibergeschwindigkeit in mm/min

Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 7.

Tab. 7. Bestimmung der Isomerisierungswärme *cis*-1 → *trans*-1

Probe	Einwaage [mg]	Solvens	R [mcal/s]	S [mm/min]	A^a	ΔH_{Isom} [kcal/mol]
Indium	5.195	–	5	20	57.4	
<i>cis</i> -1	2.525	<i>n</i> -Dodecan	2	20	861	18.3
<i>cis</i> -1	2.085	<i>n</i> -Dodecan	2	20	748	19.3
<i>cis</i> -1	3.695	DMF	5	20	503	18.3
<i>cis</i> -1	2.455	DMF	5	20	374	20.4

^{a)} Mittelwert in Planimeteereinheiten.

Röntgenstrukturanalyse*)

Zur Messung verwendeten wir einen Kristall mit den Abmessungen 0.20 mm × 0.10 mm × 0.33 mm. Photographische Aufnahmen wiesen auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ hin, für welche die Reflexe $h0l: l = 2n + 1$ und $0k0: k = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht sind. Alle weiteren Messungen wurden auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer durchgeführt.

Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate über die genauen Winkelwerte von 25 Reflexen bestimmt. Kristalldaten: $a = 1047.9$ (3) pm, $b = 1148.2$ (2) pm, $c = 1103.4$ (2) pm, $\beta = 113.45$ (2)°, $V = 1.218 \cdot 10^9$ pm³, $\mu = 0.5$ (mm⁻¹); die Dichte wurde zu 1.191 g · cm⁻³ für $Z = 4$ berechnet.

Die Intensitäten von 1759 Reflexen (2Θ max. = 115°) wurden mit Cu- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) mit $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Abtastbreite 3.2°, Abtastgeschwindigkeit 16–30°/min) bei –60°C unter Rotlicht vermessen. Das Reflexprofil wurde nach dem *Lehmann-Larson*-Algorithmus⁴¹⁾ mit einem Programm von *D. Schwarzenbach* analysiert. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur, wurde durchgeführt. Alle Auswertungen wurden mit einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner mit dem Programmsystem SHELXTL⁴²⁾ vorgenommen. Alle Nichtwasserstoffatomlagen wurden über direkte Methoden, die Lagen der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Bei der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung wurden 403 Reflexe mit $I \leq 2 \cdot \sigma_I$ von 1566 unabhängigen nicht berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden nach einer normalen Verfeinerung an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem Abstand von 96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Sie erhielten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.03 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima $\leq 0.15 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³. Zur Extinktionskorrektur wurde ein Parameter x in die Verfeinerung einbezogen, wobei F_o mit $(1 - 0.0001 x F^2 / \sin \Theta)$ multipliziert wurde; x verfeinerte zu $56 \cdot 10^{-5}$.

Der gewichtete R -Faktor ($R_w = \sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o|$) ist 0.046 mit $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + g F_o^2)$ mit $g = 0.00009$, der ungewichtete R -Faktor ist 0.048. σ_{F_o} wurde aus der Zählstatistik berechnet. Durch die Gewichtung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich $\sin \Theta$ und den Beträgen von F_o erreichen.

Die Strukturaktoren stammen von *Cromer und Mann*⁴³⁾. Eine Liste der beobachteten und berechneten Streufaktoren wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefaßt.

Kraffeldrechnungen

Die Rechnungen wurden mit dem Programm MMI von *Allinger*²⁹⁾ durchgeführt, das durch die Azoalkan-Kraffeldparameter von *Kao*²⁵⁾ bzw. *Snyder*²⁶⁾ ergänzt wurde. Um das Programm zu testen, wurden die Strukturen und Energien von *trans*-Azomethan und *trans*-2-Azo-2-methylpropan nachgerechnet und die Lit.-Werte^{25,26)} reproduziert.

Zur Berechnung der Struktur von *cis*-1 wurden die Koordinaten der Röntgenstrukturanalyse eingegeben. Anschließend wurde die Energie minimiert. Zur Bestimmung der Struktur von *trans*-1 wurde der Torsionswinkel CNNC auf 180° gedreht und erneut eine Energieminimierung durchgeführt.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50045, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x/a	y/b	z/c	U
N(1)	2330(2)	3244(2)	1458(2)	
N(2)	3511(3)	2910(2)	1604(2)	
C(1)	1709(3)	3338(2)	2455(3)	
C(2)	2479(3)	3485(2)	3767(3)	
C(3)	1288(3)	4394(3)	4140(3)	
C(4)	-27(3)	3953(3)	3018(3)	
C(5)	-71(3)	2618(3)	3122(3)	
C(6)	1100(3)	2200(2)	2732(3)	
C(7)	389(3)	4081(3)	1851(3)	
C(8)	4665(3)	2447(2)	2812(3)	
C(9)	4421(3)	1518(2)	3692(2)	
C(10)	5859(3)	937(2)	4383(3)	
C(11)	6746(3)	1562(2)	3745(3)	
C(12)	7040(3)	2804(2)	4304(3)	
C(13)	5621(3)	3400(2)	3668(3)	
C(14)	5675(3)	1811(2)	2359(3)	
H(4)	-883	4309	2945	44(2)
H(11)	7583	1165	3827	44(2)
H(21)	3012	4024	3612	44(2)
H(22)	3113	3464	4405	44(2)
H(31)	1257	5229	4146	44(2)
H(32)	1381	4059	4968	44(2)
H(51)	-972	2335	2548	44(2)
H(52)	65	2326	3908	44(2)
H(61)	781	1733	1486	44(2)
H(62)	1761	1729	3413	44(2)
H(71)	558	4863	1646	44(2)
H(72)	-316	3760	1667	44(2)
H(9)	4872	1871	4288	44(2)
H(92)	3704	985	3178	44(2)
H(101)	6294	990	5289	44(2)
H(102)	5806	119	4150	44(2)
H(121)	7725	3160	4050	44(2)
H(122)	7355	2764	5249	44(2)
H(131)	5294	3703	4310	44(2)
H(132)	5623	4044	3103	44(2)
H(141)	5272	1118	1870	44(2)
H(142)	6023	2317	1867	44(2)

Tab. 9. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	60(2)	46(1)	30(1)	3(1)	16(1)	-3(1)
N(2)	60(2)	41(1)	32(1)	0(1)	18(1)	-5(1)
C(1)	51(2)	33(2)	31(2)	0(1)	15(1)	-4(2)
C(2)	55(2)	34(2)	40(2)	1(1)	17(2)	-2(2)
C(3)	70(2)	37(2)	48(2)	-4(1)	23(2)	0(2)
C(4)	50(2)	42(2)	55(2)	7(2)	23(2)	8(2)
C(5)	54(2)	45(2)	46(2)	2(2)	15(2)	-7(2)
C(6)	57(2)	38(2)	43(2)	-2(1)	19(2)	-6(2)
C(7)	58(2)	42(2)	43(2)	7(1)	11(2)	-3(2)
C(8)	52(2)	29(2)	25(1)	2(1)	14(1)	-2(1)
C(9)	59(2)	30(2)	34(2)	4(1)	19(2)	2(2)
C(10)	68(2)	32(2)	37(2)	3(1)	21(2)	4(2)
C(11)	51(2)	37(2)	31(2)	0(1)	19(2)	3(2)
C(12)	58(2)	44(2)	39(2)	-6(1)	17(2)	-7(2)
C(13)	62(2)	32(2)	36(2)	-1(1)	18(2)	-3(2)
C(14)	69(2)	33(2)	37(2)	-2(1)	26(2)	-6(2)

Der Exponent des Temperaturfaktors hat die Form $-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)$

Tab. 10. Bindungslängen (pm)

N(1)-N(2)	124.4(4)	N(1)-C(1)	148.8(4)
N(2)-C(6)	149.6(3)	C(1)-C(2)	153.9(3)
C(1)-C(6)	153.7(4)	C(1)-C(7)	153.3(4)
C(2)-C(3)	153.5(5)	C(3)-C(4)	152.6(4)
C(4)-C(5)	153.9(4)	C(4)-C(7)	152.1(5)
C(5)-C(6)	153.1(5)	C(6)-C(9)	153.1(4)
C(6)-C(13)	153.6(3)	C(6)-C(14)	152.5(5)
C(9)-C(10)	154.0(4)	C(10)-C(11)	151.8(5)
C(11)-C(12)	153.6(4)	C(11)-C(14)	152.1(3)
C(12)-C(13)	153.5(4)		

Tab. 11. Bindungswinkel (Grad)

N(2)-N(1)-C(1)	129.2(2)	N(1)-N(2)-C(8)	129.4(3)
N(1)-C(1)-C(2)	120.7(2)	N(1)-C(1)-C(6)	115.1(2)
N(1)-C(1)-C(7)	107.7(2)	C(2)-C(1)-C(6)	109.1(2)
C(2)-C(1)-C(7)	100.7(2)	C(6)-C(1)-C(7)	100.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	102.8(2)	C(2)-C(3)-C(4)	104.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	108.3(2)	C(3)-C(4)-C(7)	100.6(3)
C(5)-C(4)-C(7)	100.8(3)	C(4)-C(5)-C(6)	103.9(3)
C(1)-C(6)-C(5)	103.4(2)	C(1)-C(6)-C(8)	95.3(2)
N(2)-C(6)-C(5)	122.2(2)	N(2)-C(6)-C(13)	113.0(2)
N(2)-C(6)-C(14)	107.3(2)	C(9)-C(6)-C(13)	110.1(2)
C(9)-C(6)-C(14)	100.9(2)	C(13)-C(6)-C(14)	100.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	102.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)	104.3(2)
C(10)-C(9)-C(11)	108.9(3)	C(10)-C(11)-C(14)	101.1(2)
C(12)-C(11)-C(14)	100.3(2)	C(11)-C(12)-C(13)	103.5(2)
C(8)-C(13)-C(12)	103.8(2)	C(6)-C(13)-C(11)	95.2(2)

1) XII. Mittel.: *W. Duismann* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **111**, 596 (1978).

2) Für eine neuere Übersicht s. *P. S. Engel*, *Chem. Rev.* **80**, 99 (1980).

3) *A. Oberlinner* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4685; *J. Hinz*, *A. Oberlinner* und *C. Rüchardt*, ebenda **1973**, 1975.

4) *V. Goltze*, *F. Groeger*, *A. Oberlinner* und *C. Rüchardt*, *Nouv. J. Chim.* **2**, 169 (1978).

5) *P. S. Engel*, *R. A. Melaugh*, *M. A. Page*, *S. Szilagy* und *J. W. Timberlake*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1971 (1976).

6) *A. Schulz* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3883.

7) *A. Schulz*, *Nguyen-Tran-Giac* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 845.

8) *A. Schulz* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 849.

9) Alternativ wurde vorgeschlagen, daß ein positives Aktivierungsvolumen der Thermolysereaktion die Verlangsamung des Zerfalls in polaren Lösungsmitteln wegen des höheren inneren Drucks erklärt. *H. Olsen* und *J. P. Snyder*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 285 (1978).

10) *C. Reichardt*, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, 1. Aufl. S. 225ff., Verlag Chemie, Weinheim 1979. *E. Bunzel* und *H. Wilson*, *J. Chem. Educ.* **1980**, 629.

11) 11a) Privatmitteilung von Prof. *P. S. Engel*. - 11b) *W.-K. Chae*, *S. A. Baughman*, *P. S. Engel*, *M. Bruch*, *C. Özmeral*, *S. Szilagy*, *J. Timberlake* und *M. Månsson*, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Publikation eingereicht.

- ¹²⁾ Hierfür ist vermutlich Elektronenübertragung verantwortlich. Wir danken Herrn Dr. J. Baragon, San José, USA, für wertvolle Hinweise hierzu.
- ¹³⁾ H. J. Bittrich, D. Haberland und G. Just, Methoden chemischer kinetischer Berechnungen, S. 165, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ¹⁴⁾ Zur Temperaturabhängigkeit von Selektivitätswerten siehe B. Giese, Angew. Chem. **88**, 161 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 174 (1976); B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).
- ¹⁵⁾ Siehe hierzu auch G. Olbrich, Chem. Phys. **27**, 117 (1978); J. M. Howell und L. J. Kirschenbaum, J. Am. Chem. Soc. **98**, 877 (1976).
- ¹⁶⁾ M. Isaks und H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2209 (1964).
- ¹⁷⁾ S. Singh und C. N. R. Rao, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2142 (1966).
- ¹⁸⁾ R. J. Drewer in S. Patai, The Chemistry of the Hydrazo-, Azo- and Azooxy groups, Bd. 2, S. 962, 1. Aufl., J. Wiley 1975.
- ¹⁹⁾ P. Haberfeld, P. M. Block und M. S. Lux, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5804 (1975).
- ²⁰⁾ R. Fuchs, L. L. Cole und R. F. Rodewald, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8645 (1972); R. Fuchs und R. F. Rodewald, ebenda **95**, 5897 (1973).
- ²¹⁾ R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- ²²⁾ Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie des Spontanzerfalls von *trans*-1 in N₂ und zwei 1-Norbornylradikale bedienten wir uns der experimentell bestimmten Bildungsenthalpie von Norbornan $\Delta H_f^\circ(\text{gas}) = -12.42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²³⁾, der von Applequist abgeschätzten Bindungsdissoziationsenergie $D = 97.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁴⁾ des Brückenkopfwasserstoffs und der durch Kraftfeldrechnungen in dieser Arbeit berechneten Bildungsenthalpie von *trans*-1 $\Delta H_f^\circ(\text{gas}) = 28.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ^{23a)} R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany und D. McNally, J. Phys. Chem. **75**, 1264 (1971). – ^{23b)} E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).
- ²⁴⁾ D. E. Applequist und L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2194 (1965).
- ²⁵⁾ J. Kao und T.-N. Huang, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5546 (1979).
- ²⁶⁾ D. C. Crans und J. P. Snyder, Chem. Ber. **113**, 1201 (1980).
- ²⁷⁾ J. F. Stevens, R. F. Curl und P. S. Engel, J. Phys. Chem. **83**, 1432 (1979).
- ²⁸⁾ E. Flood, P. Pulay und J. E. Boggs, J. Mol. Struct. **50**, 355 (1978).
- ²⁹⁾ D. H. Wertz und N. L. Allinger, Tetrahedron **30**, 1579 (1974). N. L. Allinger und J. T. Sprague, Tetrahedron **31**, 21 (1975).
- ³⁰⁾ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, S. 260, Cornell University Press Ithaca, New York, 1960.
- ³¹⁾ Siehe hierzu: C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980), und dort zit. Lit.
- ³²⁾ Siehe auch C. H. Chang, R. F. Porter und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5313 (1970); A. B. Jaffe, D. S. Malament, E. P. Slisz und J. M. McBride, ebenda **94**, 8515 (1972).
- ³³⁾ A. Mostad und C. Rømming, Acta Chem. Scand. **25**, 3561 (1971).
- ³⁴⁾ G. Dallinga und L. H. Toneman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 795 (1968).
- ³⁵⁾ J. F. Chiang, C. F. Wilcox Jr. und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3149 (1968).
- ³⁶⁾ R. D. Suenram, J. Mol. Struct. **33**, 1 (1976).
- ³⁷⁾ T. Ottersen, C. Rømming und J. P. Snyder, Acta Chem. Scand., Ser. B **30**, 407 (1976).
- ³⁸⁾ Zur Berechnung der Normalbildungsenthalpie ΔH_f° siehe P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970). Zur Festlegung des Inkrementes $(t)_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}=\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^3}(t)} = 51.79 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde *trans*-2-Azo-2-methylpropan als spannungsfrei angenommen.
- ³⁹⁾ K. Doerffel, Z. Anal. Chem. **185**, 1 (1962).
- ⁴⁰⁾ R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- ⁴¹⁾ R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Crystallogr. **7**, 488 (1972).
- ⁴²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 2.4 (Februar 1979).
- ⁴³⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).