

DIE THERMISCHE cis-trans-ISOMERISIERUNG QUARTÄRER STILBAZOLIUM-SALZE

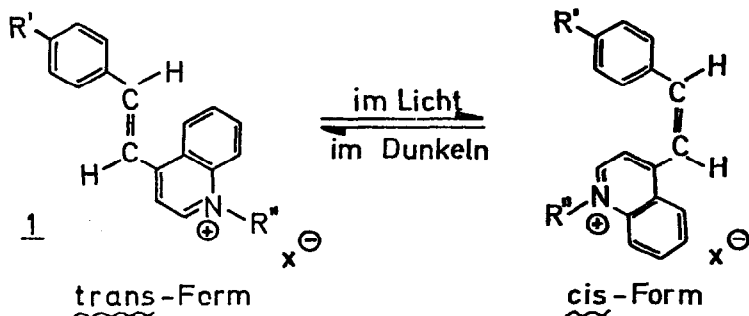
Hans Güsten und Dietrich Schulte-Frohlinde

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany

(Received in Germany 23 July 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Die thermische cis-trans-Isomerisierung um die zentrale C=C-Doppelbindung substituierter Äthylene erfolgt bei konjugierten Systemen mit größerer Leichtigkeit als bei nicht konjugierten Äthylenen (1,2). In konjugierten Äthylenen wiederum ist die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung von der Art der Substitution und der Struktur abhängig, wie am Beispiel der substituierten Stilbene (3) und der Stilbazole (4) gezeigt wurde.

Wir haben jetzt gefunden, daß im Gegensatz zu den cis-Stilbenen (3,5) und cis-Stilbazolen (4,6) quartäre cis-Stilbazolium-Salze bereits bei Raumtemperatur eine rasche thermische cis-trans-Isomerisierung zeigen. Während sich cis-Stilben in flüssiger Phase bei 214° C thermisch in 20 Stdn. nur zu 8 % zu trans-Stilben isomerisiert (5), isomerisiert sich cis-1-Äthyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinoliniumjodid 1 in Aceton bei 25° C mit einer Halbwertszeit von 38,5 Minuten. Ähnliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden für andere cis-Stilbazolium-Salze ($R' = OCH_3, Cl, H, NO_2$; $R'' = CH_3, C_2H_5, 4\text{-Nitrobenzyl}$; $X^- = J, Br, ClO_4, \text{Tosylat, Methosulfat}$) gemessen, die durch photochemische trans \rightarrow cis-Isomerisierung aus der trans-Form zugänglich sind (7).



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die thermische cis-trans-Isomerisierung der quartären cis-Stilbazolium-Salze bei 25° C ist um 13 Zehnerpotenzen größer als die des unsubstituierten cis-Stilbens⁺⁾. Die Arrhenius-Gleichung für die thermische cis-trans-Isomerisierung des cis-Stilbens ergibt $k = 2,7 \cdot 10^{10} \exp. (-36700 \text{ cal/RT})$ (5), für die thermische cis-trans-Isomerisierung des cis-1-Äthyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-jodid in Aceton dagegen $k = 1,6 \cdot 10^{12} \exp. (-21100 \pm 940 \text{ cal/RT})$. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der thermischen cis-trans-Isomerisierung der cis-Stilbazolium-Salze ist außerdem stark lösungsmittelabhängig.

Tabelle 1

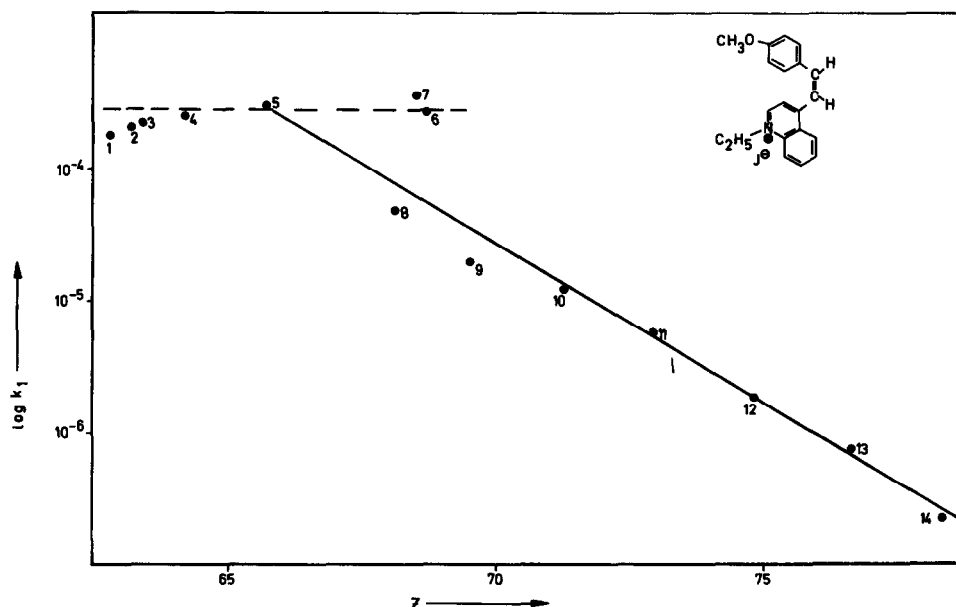
Kinetische Daten für die thermische cis-trans-Isomerisierung des 1-Äthyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinoliniumjodid 1 ($R' = \text{OCH}_3$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$, $X^- = \text{J}$) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25° C.

Nr.	Lösungsmittel	k_j (sec ⁻¹)
1	Tetramethylharnstoff	$1.81 \cdot 10^{-4}$
2	Chloroform	$2.10 \cdot 10^{-4}$
3	cis-1,2-Dichloräthylen	$2.26 \cdot 10^{-4}$
4	Methylenchlorid	$2.56 \cdot 10^{-4}$
5	Aceton	$3.00 \cdot 10^{-4}$
6	Dimethylacetamid	$2.81 \cdot 10^{-4}$
7	N,N-Dimethylformamid	$3.73 \cdot 10^{-4}$
8	Aceton + 1 % Wasser	$5.00 \cdot 10^{-5}$
9	Aceton + 2 % Wasser	$1.52 \cdot 10^{-5}$
10	tert. Butylalkohol	$1.33 \cdot 10^{-5}$
11	Aceton + 5 % Wasser	$5.83 \cdot 10^{-6}$
12	Aceton + 7 % Wasser	$1.88 \cdot 10^{-6}$
13	Aceton + 10 % Wasser	$7.85 \cdot 10^{-7}$
14	n-Propanol ^{a)}	$2.30 \cdot 10^{-7}$

a) Die RG-Konstante wurde aus kinetischen Daten bei höheren Temperaturen errechnet.

+) Extrapoliert aus den kinetischen Daten des cis-Stilbens (5)

Einen besonders starken Effekt verursacht der Zusatz geringer Mengen Wasser in aprotischen Lösungsmitteln. Es lassen sich zwei Lösungsmittelklassen unterscheiden. Für aprotische Lösungsmittel ist die Geschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung nahezu gleich groß.



Abbild. 1 Verlauf der RG-Konstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung des 1-Äthyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinoliniumjodid 1 mit den Z-Werten der verwendeten Lösungsmittel bei 25° C. (Nummerierung wie in Tab. 1)

In protischen Lösungsmitteln dagegen unterliegt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einem ungewöhnlich starken, über viele Zehnerpotenzen reichenden Lösungsmittelleffekt. Trägt man die RG-Konstanten logarithmisch gegen die Kosower'schen Z-Werte (8,9) oder die E_T -Werte von Dimroth (10) auf, so erhält man für die protischen Lösungsmittel eine lineare Beziehung. In Lösungsmitteln mit hohen Z-Werten, wie Methanol ($Z = 83,6$), Formamid ($Z = 83,3$) oder Wasser ($Z = 94,6$) erfolgt bei 25° C keine meßbare cis-trans-Isomerisierung mehr. Aus der graphischen Extrapolation von $Z = f(k_1)$ für protische

Lösungsmittel erhält man für reines Wasser bei 25° C eine RG-Konstante von $k_1 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$. Dergleichen Wert für Wasser erhält man aus der graphischen Extrapolation der RG-Konstanten gegen die Dielektrizitätskonstanten der Mischungsreihe Aceton/Wasser.

Andere in der Literatur bekannte monomolekulare Isomerisierungen zeigen keinen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Solvatationskraft des Lösungsmittels. Die thermische cis-trans-Isomerisierung des Azobenzols in 16 verschiedenen Lösungsmitteln (11), sowie die thermische cis-trans-Isomerisierung der Diazocyaniden (12) in acht verschiedenen Lösungsmitteln ergibt mit den den Lösungsmitteln entsprechenden Z-Werten bzw. E_T -Werten von Dimroth (10) keinen Zusammenhang. Auch die Geschwindigkeit der Racemisierung des monoquartierten 2,2'-Bis-dimethyl-amino-biphenyls in den verschiedensten Lösungsmitteln ist unabhängig von der Art des Lösungsmittels (13). Die gegenüber ungeladenen Äthylenderivaten wesentlich erhöhte Isomerisierungsgeschwindigkeit der cis-Stilbazolium-Salze und ihre starke Lösungsmittelabhängigkeit führen wir auf die Anwesenheit der positiven Ladung im Molekül mit Möglichkeit zur Ladungsresonanz mit den π -Elektronen der Äthylendoppelbindung und der dadurch bedingten Solvation zurück.

Literatur

- 1) G.M. Wyman, Chem. Rev. 55, 625 (1955)
- 2) R.B. Cundall, Progr. Reaction Kinetics 2, 165 (1964)
- 3) M. Calvin und H.W. Alter, J. Chem. Phys. 19, 768 (1951)
- 4) P. Bortolus und G. Cauzzo, Trans. Faraday Soc. 66, 1161 (1970)
- 5) F.W.J. Taylor und A.R. Murray, J. Chem. Soc. 1938, 2078
- 6) T. Katsumoto und A. Honda, Nipon Kagaku Zasshi 84, 527 (1963); C.A. 59, 15254 (1963)
- 7) H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, Chem. Ber., in Vorbereitung
- 8) E.M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3253 (1958)
- 9) E.M. Kosower, J. chim. physique phys. chim. biol. 61, 230 (1964)
- 10) K. Dimroth, Chr. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963)
- 11) J. Halpern, G.W. Brady und C.A. Winkler, Canad. J. Chem. 28B, 140 (1950)
- 12) R.J.W. Lê Fevre und J. Northcott, J. Chem. Soc. 1949, 944
- 13) J.E. Leffler und H.W. Graham, J. Phys. Chem. 63, 687 (1959)