

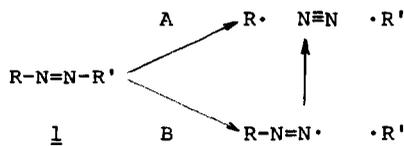
ZUR FRAGE DES EINSTUFIGEN ODER MEHRSTUFIGEN VERLAUFS DER AZOALKANTHERMOLYSE

von J. Hinz, A. Oberlinner und C. Rüdhardt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 22 March 1973; received in UK for publication 19 April 1973)

Die Frage, ob Azoalkane $\underline{\underline{1}}$ bei der Thermolyse einstufig homolytisch fragmentieren (A) oder zweistufig über intermediäre Diazenylradikale zerfallen (B) ist wieder in den Blickpunkt des Interesses getreten¹⁻⁴⁾.



Das von Ramsperger zur Unterscheidung vorgeschlagene Kriterium⁵⁾, die Thermolysegeschwindigkeiten der unsymmetrischen Azoverbindungen $\underline{\underline{1}}$ ($\text{R} \neq \text{R}'$) und die der entsprechenden symmetrischen Azoverbindungen R-N=N-R und $\text{R}'\text{-N=N-R}'$ zu vergleichen, wurde bis vor kurzem³⁻⁴⁾ nur an einem Beispiel verwendet⁵⁾, das jüngst kritisiert wurde⁴⁾.

Bei einigen unsymmetrischen Azoalkanen $\underline{\underline{1}}$ mit stark unterschiedlicher Bindungsenergie der beiden C-N-Bindungen wurde durch Messung kinetischer Isotopieeffekte^{4,6)}, CIDNP-Messungen²⁾, Feststellung von Isomerisierung⁷⁾ oder Razemisierung⁸⁾ der Azoverbindung im Zuge der Thermolyse bzw. Photolyse oder durch den Einfluss der Solvensviskosität auf die Thermolysekonstanten der zweistufige Zerfall B nachgewiesen. Auch das Kriterium von Ramsperger⁵⁾ zeigte bei stark unsymmetrischen Azoalkanen $\underline{\underline{1}}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$; $\text{R}'=\text{Allyl}$ ⁴⁾ oder 1-Cyanalkyl³⁾), dass deren Aktivierungsenergien der Thermolyse mit den Aktivierungsenergien der Thermolyse der labileren entsprechenden symmetrischen Azoverbindungen (Diallylazoverbindungen bzw. Azonitrile) weit besser übereinstimmen, als mit den Aktivierungsenergien der stabileren symmetrischen Azoalkane $\underline{\underline{1}}$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Alkyl}$). Thermochemische Rechnungen⁴⁾ legten nahe, dass der zweistufige Zerfall B womöglich auch für symmetrische Azoalkane $\underline{\underline{1}}$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Alkyl}$) der Normalfall ist und die homolytische Fragmentierung A der Ausnahme fall.

Unsere Ergebnisse mit symmetrischen und unsymmetrischen Brückenkopf-azoalkanen⁹⁾ sprechen für das Gegenteil. Über weitere Beispiele der allgemeinen Struktur

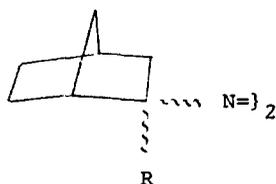
α -Cumyl-N=N-t.-Alkyl Phenyl-N=N-t.-Alkyl 1-Norbornyl-N=N-t.-Alkyl
1975

berichtet Tab. 1. Es zeigt sich, dass die Zerfallskonstanten der unsymmetrischen Azoverbindungen 1 durchwegs zwischen denen der entsprechenden symmetrischen Azoalkane liegen. Die Grössenordnung dieses Effekts, der nach dem Kriterium von Ramsperger für einen Fragmentierungsmechanismus A spricht, zeigt Tab. 2. Wenn auch die Messungen nach Methode A¹⁰⁾ nicht die gleiche Präzision, wie die von Crawford und Mitarbeitern in der Gasphase durchgeführten⁴⁾ besitzen und bei den Hochtemperaturthermolysen induzierter Zerfall nicht völlig ausscheidet¹⁹⁾ so halten wir die Übereinstimmung des Ramsperger-Kriteriums in allen Beispielen doch für eine starke Stütze des Fragmentierungsmechanismus der tert.-Azoalkane.

Tab. 2 Verhältnisse der Zerfallskonstanten symmetrischer und unsymmetrischer Azoalkane R-N=N-R'

Azoverbindung A		Azoverbindung B		k_A/k_B	T ^o C
R	R'	R	R'		
α -Cumyl	α -Cumyl	α -Cumyl	t.-Alkyl	$1.1-6.3 \cdot 10^2$	80
α -Cumyl	t.-Alkyl	t.-Alkyl	t.-Alkyl	$1.8-4.6 \cdot 10^3$	200
t.-Alkyl	t.-Alkyl	t.-Alkyl	Phenyl	$0.9-1.6 \cdot 10^4$	200
				$1.5 \cdot 10^3$	300
t.-Alkyl	t.-Alkyl	t.-Alkyl	1-Norbornyl	$0.9-24 \cdot 10^2$	200
t.-Alkyl	1-Norbornyl	1-Norbornyl	1-Norbornyl	$3.0-7.3 \cdot 10^4$	200

Dieses Resultat wird gestützt durch den Vergleich der Abhängigkeit der Zerfallskonstanten symmetrischer und unsymmetrischer cyclischer Azoalkane von der Ringgrösse¹²⁾. Auch das ungewöhnlich grosse Geschwindigkeitsverhältnis des Zerfalls exo/endo-isomerer symmetrischer Azo-2-norbornane im Vergleich zu den unsymmetrischen (vgl. Tab. 1 No. 6 und 8 oder 14 und 15) lässt sich mit Hilfe des Torsionseffektes von Schleyer²⁰⁾ nur durch einen Fragmentierungsmechanismus A sinnvoll deuten.



$$R=CH_3 \quad k_{exo}/k_{endo} = 68.5 \quad (200^o)^{17)}$$

$$R=C_6H_5 \quad k_{exo}/k_{endo} = 474 \quad (60^o)^{16)}$$

Tab. 1 Extrapolierte Thermolysekonstanten symmetrischer und unsymmetrischer Azoalkane R-N=N-R'

No	R	R'	$10^4 k_1 (80^\circ)$ sec ⁻¹	$k_1 (2000^\circ)$ sec ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal/Mol	ΔS^\ddagger Clausius	Messbereich °C	Solvens
1 ¹⁵)	α -Cumyl	α -Cumyl	20.63	--	28.8	10.5	51-71	Äthylbenzol ^d)
2 ¹²)	α -Cumyl	1-Methyl-cyclopentyl	0.177	2.07	31.5	8.5	88-118	t.-Butylbenzol ^d
3 ¹²)	1-Methyl-cyclopentyl	1-Methyl-cyclopentyl	--	$11.5 \cdot 10^{-4}$	--	--	200	Benzol ^{e)}
4 ¹²)	α -Cumyl	1-Methyl-cyclohexyl	0.180	1.95	31.2	8	102-122	t.-Butylbenzol ^d
5 ¹²)	1-Methyl-cyclohexyl	1-Methyl-cyclohexyl	--	$4.20 \cdot 10^{-4}$	--	--	200	Benzol ^{e)}
6 ¹⁶)	α -Cumyl	endo-2MN ^{a)}	0.033	0.61	32.8	9	100-124	t.-Butylbenzol ^d
7 ¹⁷)	endo-2MN ^{a)}	endo-2MN ^{a)}	--	$0.31 \cdot 10^{-4}$	--	--	200	Benzol ^{e)}
8 ¹⁶)	α -Cumyl	exo-2MN ^{b)}	0.189	5.6	33.7	15	96-116	t.-Butylbenzol ^d
9 ¹⁷)	exo-2MN ^{b)}	exo-2MN ^{b)}	--	$21.1 \cdot 10^{-4}$	--	--	200	Benzol ^{e)}
10 ¹⁸)	t.-Butyl	t.-Butyl	--	$8.38 \cdot 10^{-4}$	43.7	17	180-210	Benzol ^{e)}
	t.-Butyl	t.-Butyl	--	1.57 ^{c)}	--	--		
11 ¹⁴)	Phenyl	t.-Butyl	--	$1.06 \cdot 10^{-3c)$	--	--	300	Benzol ^{e)}
12 ¹²)	Phenyl	1-Methyl-cyclopentyl	--	$7.1 \cdot 10^{-8}$	51.3	16	280-300	Benzol ^{e)}
13 ¹²)	Phenyl	1-Methyl-cyclohexyl	--	$4.8 \cdot 10^{-8}$	51.5	16	280-300	Benzol ^{e)}
14 ¹⁶)	endo-2MN ^{a)}	1-Norbornyl	--	$3.6 \cdot 10^{-7}$	47.6	12	260-280	Benzol ^{e)}
15 ¹⁶)	exo-2MN ^{b)}	1-Norbornyl	--	$8.8 \cdot 10^{-7}$	48.8	16	230-250	Benzol ^{e)}
16 ¹⁴)	t.-Butyl	1-Norbornyl	--	$7.9 \cdot 10^{-7}$	48.3	15	255-280	Benzol ^{e)}
17 ¹⁴)	1-Norbornyl	1-Norbornyl	--	$1.2 \cdot 10^{-11}$	53.8	9	354-381	Benzol ^{e)}



c) bei 300° d) Methode B¹⁰⁾ e) Methode A¹⁰⁾

Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass bei der Thermolyse unsymmetrische Azoalkane 1 beide C-N-Bindungen völlig gleichmäßig gedehnt werden. Je nach deren unterschiedlicher Bindungsstärke muss mit einer synchron aber nicht gleichmäßig erfolgenden Fragmentierung gerechnet werden, wie bei der Peresterfragmentierung⁹⁾ und im Extremfall mit dem zweistufigen Weg B.

Der Deutschen-Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung Düsseldorf und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) W.A. PRYOR und K. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5403 (1970)
- 2) N.A. PORTER, L.J. MARNETT, C.H. LOCHMÜLLER, G.L. CLOSS u. M. SHOBATAKI, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3664 (1972) und zit. Lit.
- 3) M. PROCHAZKA, O. RYBA und D. LIU, Collect. Czech. Commun. 36, 2640 (1971)
- 4) R.J. CRAWFORD, u. K. TAKAGAKI, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7406 (1972)
- 5) H.C. RAMSPERGER, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2134 (1929)
- 6) S. SELTZER, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2625 (1961); 85, 14 (1963)
- 7) N.A. PORTER, M.P. ILOFF, Chem. Commun. 1971, 1575
- 8) N.A. PORTER, M.E. LANDIS, L.J. MURNETT, J. Amer. Chem. Soc. 93, 795 (1971)
- 9) C. RÜCHARDT, H.-D. BECKHAUS, J. BONNEKESSEL, H. BÖCK, E. DEMPEWOLF, F.A. GROEGER, V. GOLZKE, G. HAMPRECHT, K. HERWIG, J. HINZ, P. LORENZ, I. MAYER-RUTHARDT, J. MÜLLER, A. OBERLINNER und E. SCHACHT, XXIII. International Congress of Pure Applied Chemistry, Vol. 4, p. 223, Butterworths, London 1971.
- 10) Die Kinetik wurde entweder UV-spektroskopisch gemessen^{11,12)} (Methode B) oder gaschromatographisch mit der Mikroampullentechnik^{12,13,14)} (Methode A). Extrapoliert wurde mit dem Rechenprogramm ARHEY I.
- 11) S.F. NELSON und P.D. BARTLETT, J. Amer. Chem. Soc. 88, 137 (1966)
- 12) J. HINZ und C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. 1973, im Druck
T.R. LYNCH, F.M. McLACHLAN und J.L. SUSCHITZKY, Can. J. Chem. 1973, im Druck
- 13) A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Letters 1969, 4685
- 14) Dissertation A. OBERLINNER, Univ. Münster 1970
- 15) Vergleichswerte in Lit. 11
- 16) Dissertation J. HINZ, Univ. Münster 1972
- 17) J. HINZ, C. RÜCHARDT, Tetrahedron Letters 1970, 3095
- 18) J.B. LEVY und B.K.W. COPELAND, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2922 (1962) finden in der Gasphase $k_1^{200^\circ} = 3.96 \cdot 10^{-4}$
- 19) D.F. McMILLEN, D.M. GOLDEN und S.W. BENSON, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4403 (1972)
- 20) P.v.R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. 89, 699, 701 (1967)
P.D. BARTLETT, Acc. Chem. Research 3, 177 (1970)