

DER EINFLUSS DER SOLVENS-POLARITÄT AUF DIE ZERFALLSGESCHWINDIGKEIT VON
CIS-AZOISOBUTAN¹⁾

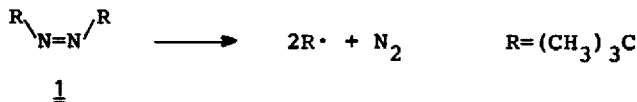
Andreas Schulz und Christoph Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-78 Freiburg, Albertstr. 21

(Received in Germany 25 August 1976; received in UK for publication 13 September 1976)

Die Zerfallsgeschwindigkeit von Radikalinitiatoren wird von der *Polarität* des Lösungsmittels nur in den seltensten Fällen beeinflusst²⁾. Selbst der durch den "polaren Effekt"³⁾ stark beschleunigte Zerfall des 1.2-Dipropyl-cyclopropen-(1)-percarbonsäure-(3)-tert.-butylesters⁴⁾ wird trotz des stark polarisierten Übergangszustandes von polaren Solventien nur mäßig, wenn auch linear zu den, die Polarität charakterisierenden E_T^{30} -Konstanten⁵⁾, beschleunigt.

Wir haben nun, im Gegensatz zu qualitativen Ergebnissen⁶⁾ und Annahmen⁷⁾ in der Literatur einen deutlichen und charakteristischen Einfluß der Solvenspolarität auf die Thermolysekonstanten von cis-Azoisobutan⁷⁾ 1 festgestellt (s.Tab.1). Trägt man die Zerfallskonstanten gegen die Solvensparameter E_T^{30} auf, so stellt man eine lineare Korrelation ($r=0.9993$)⁸⁾ mit der Steigung $a=-0.071 \pm 0.002$ fest, was einem Winstein'schen m-Wert⁹⁾ von ca. -0.2 entspricht (s.Abb.1) In allen Lösungsmitteln erfolgt nach UV-, NMR-spektroskopischer und gaschromatographischer Produktbestimmung ausschließlich homolytischer Zerfall in Stickstoff und tert.-Butylradikale⁶⁾ und keine cis-trans-Isomerisierung¹⁰⁾.



Der starke Einfluß der Solvenspolarität in Tab. 1 steht in krassem Gegensatz zur Thermolyse von trans-3-Azo-3-ethyl-pentan, die bei 180°C in Ethylbenzol ($3.87 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$)¹¹⁾ und in Eisessig ($4.42 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$)¹²⁾ fast gleich schnell erfolgt.

Tab. 1 Geschwindigkeitskonstanten^{a)} bei -22.0°C und Aktivierungsparameter des Zerfalls von cis-Azoisobutan 1 (30-70 mmol/l) in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	λ_{\max} [nm]	$10^4 k_1$ ^{b)} [sec ⁻¹]	ΔH^\ddagger ^{b)} [kcal/mol]	ΔS^\ddagger ^{b)} [e.u.]
Methanol ⁶⁾	432	1.03 ± .01	22.5 ± 2	11.0 ± 2.3
Ethanol	434	2.12 ± .03 1.59 ± .02	21.2 ± .2	9.1 ± .8
		-	19.9 ± .4 ⁷⁾	4.3 ± 1.5 ⁷⁾
Aceton	442	8.16 ± .10 8.69 ± .04	20.8 ± 1.0	10.9 ± 3.9
Ether	444	23.7 ± .02 32.4 ± .03	-	-
Pentan	446	53.6 ± .79 67.0 ± .59	18.6 ± 1.0	5.6 ± 4

a) UV-spektroskopisch bestimmt; b) die relativ großen Unterschiede der Doppelmessungen sind vermutlich durch die noch nicht perfekte Temperaturkontrolle und -messung verursacht.

Wir interpretieren den Lösungsmittelleffekt durch die Abnahme des Dipolmoments von 1 im Zuge der Homolyse und vermuten, daß im Aktivierungsprozeß ein oder sogar beide NNC-Bindungswinkel in 1 stark aufgeweitet werden, ähnlich wie für die cis-trans-Isomerisierung¹⁰⁾ vorgeschlagen¹³⁾. Eine Dehnung der CN-Bindungen ohne Änderung der Bindungswinkel kommt nur in Frage, wenn der Übergangszustand von 1 den Produkten sehr nahesteht³⁾. Die ca. 20 kcal/mol kleinere Aktivierungsenthalpie des Zerfalls von 1 als von trans-Azoisobutan⁷⁾ legt dies nicht nahe³⁾. Neben der Frage nach dem geometrischen Unterschied des aktivierten Zustandes der Homolyse cis-trans-isomerer Azoalkane, der meist ignoriert wird⁷⁾, interessieren wir uns für den Solvenseinfluß auf die cis-trans-

Isomerisierung¹⁰⁾ und auf die Thermolyse cyclischer cis-Azoverbindungen, z.B. von 3.3.6.6-Tetramethyl-1.2-diaza-cyclohexen-1¹⁴⁾, um Unterschiede in den Aktivierungsprozessen dieser Reaktionen zu erkennen.

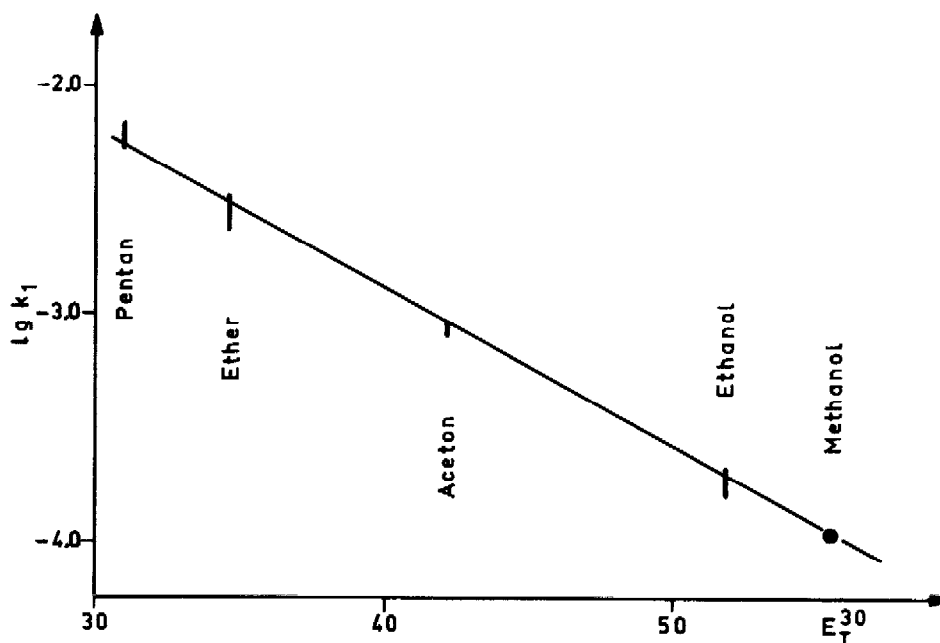


Abbildung 1 : Korrelation der Zerfallskonstanten von 1 mit den Solvensparametern E_T^{30}

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit

Literatur

1. Aliphatische Azoverbindungen VIII; Mitteilung VII: Nguyen-Tran-Giac und C.Rüchardt, Chem. Ber. 1976, im Druck.
2. E.S.Huyser in G.H.Williams, Adv. Free Radical Chem. 1, 77 (1965).
3. C.Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970).
4. C.Rüchardt und H.Schwarzer, Chem. Ber. 99, 1871 (1966).
5. C.Reichardt und K.Dimroth, Fortschr. Chem. Forschg. 11, 1 (1968).

6. T.Mill und R.S.Stringham, *Tetrahedron Lett.* 1853 (1969).
7. P.S.Engel und D.J.Bishop, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 6754 (1975); s. Tab. III.
8. s. hierzu W.H.Doris und W.A.Pryor, *J. Chem. Educ.* 53, 285 (1976).
9. s. C.Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der Organischen Chemie*, 1. Aufl. S. 138, Verlag Chemie 1969.
10. P.S.Engel, R.A.Melaugh, M.A.Page, S.Szilagyi und J.W.Timberlake, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 1971 (1976).
11. W.Duismann, R.Hertel, J.Meister und C.Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
12. Diplomarbeit A.Schulz, Univ. Freiburg, 1975.
13. J.M.Howell und L.J.Kirschenbaum, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 877 (1976) und zit. Lit.
14. s. P.S.Engel, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 1973 (1976).