

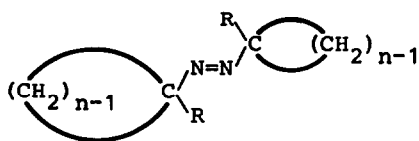
DER EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF DIE ZERFALLSGESCHWINDIGKEIT VON CIS-AZO-1-METHYL-CYCLOALKANEN¹⁾

Andreas Schulz, Nguyen-Tran-Giac und Christoph Rüchardt*

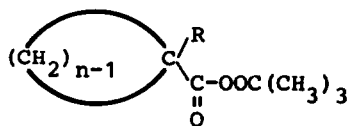
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-78 Freiburg, Albertstr.21

(Received in Germany 12 January 1977; received in UK for publication 31 January 1977)

Der Einfluß der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit von Cycloalkylradikalen hat sich als gutes Kriterium zur Abschätzung der Bindungsdehnung und der Umhybridisierung am entstehenden Radikalzentrum im Übergangszustand zahlreicher Radikalbildungsreaktionen erwiesen²⁾. Ist die Bindungsdissoziation im Übergangszustand der Radikalbildung schon weit fortgeschritten, wie z.B. bei der Thermolyse der tert-trans-Azocycloalkane 1^{2a,3)}, so zerfällt - dem i-Strain-Konzept von Brown und Prelog entsprechend⁴⁾ - das Cyclopentylderivat schneller als das Cyclohexylderivat und man stellt im mittleren Ringgebiet eine weiter gesteigerte Reaktivität fest (s.Abb.1).



- 1 a) R=CH₃⁵⁾
 b) R=C₆H₅^{2a)}
 c) R=CN³⁾



- 2 a) R=H³⁾
 b) R=CH₃³⁾

Bei der homolytischen Fragmentierung der Peroxycarbonsäureester 2³⁾ andererseits, in deren Übergangszustand zwar die Peroxidbindung stark, die C_α-CO-Bindung aber nur wenig gedehnt ist³⁾, ändert sich die Thermolysegeschwindigkeit nur wenig mit der Ringgröße. Insbesondere zerfällt 2 mit n=6 schneller als mit n=5 (s.Abb.1). Da der homolytische Zerfall von cis-Azoalkanen 3^{1,6)} um ca. 20 kcal/mol⁶⁾ weniger endotherm verläuft als der von trans-Azoalkanen, also etwa thermoneutral ist, sollten nach dem Hammond-Prinzip⁷⁾ im Übergangszustand des Zerfalls der cis-Azocycloalkane 3 die C-N-Bindungen weniger gedehnt sein als beim Zerfall der trans-Azocycloalkane 1. Konformative

Ringgrößeneffekte müßten daher schwächer wirken.

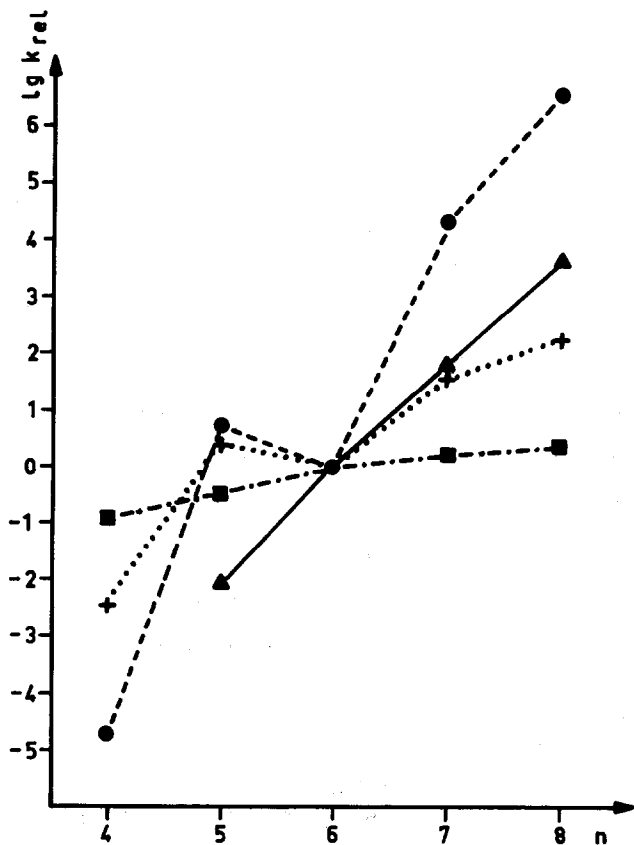
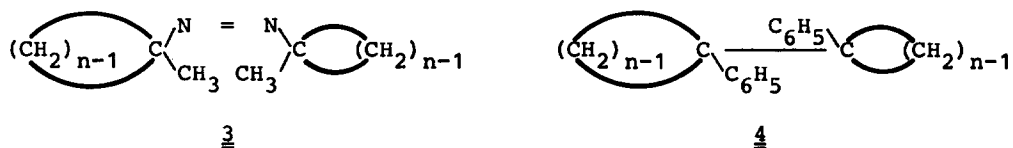


Abbildung 1: Der Einfluß der Ringgröße n auf die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Radikale:

▲ (—) aus 3 ; ■ (----) aus 2b;
 + (...) aus 1a; ● (-.-) aus 4

Wir stellten daher die cis-Azoalkane 3 ($n=5-8$) durch Bestrahlen der trans-Verbindungen 1a mit Licht der Wellenlänge 350 nm bei -80°C in Ethanol her und verfolgten die Kinetik des Zerfalls UV-spektroskopisch. Die Ergebnisse finden sich in Tab.1. Es wird eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen $\log k_1$ und der Ringgröße n festgestellt (s.Abb.1). Wie bei der Thermolyse der Perester 2 zerfällt die Sechsringverbindung schneller als der Fünfring,

beeinflussen also i-Strain-Effekte die Zerfallsgeschwindigkeit von 3 wie erwartet kaum.



Tab.1 Zerfallskonstanten der cis-Azo-cycloalkane 3 in Ethanol

n	λ_{\max} [nm]	T (°C)	$10^4 k_1 \pm \sigma$ [sec ⁻¹]	k_{rel}
5	417	- 4.6	1.425 ± 0.008	0.009
6	450	- 4.6	133.3 ± 0.8	-
6	450	-28.1	2.468 ± 0.017	= 1.0
7	450	-28.1	160.2 ± 2.5	65
8	450	-28.1	>1000	>4000

Im Unterschied zum Peresterzerfall thermolysieren 3 n=7 und 8 stark beschleunigt. Der mittlere Ringeffect auf die Zerfallskonstanten ist sogar stärker als bei der Thermolyse der trans-Azocycloalkane 1a. Deshalb kann nicht die i-Strain-Wirkung dafür verantwortlich sein. Wir nehmen an, daß es sich um eine sterische Beschleunigung im Sinne des F-Strains⁸⁾ handelt, die durch direkte sterische Wechselwirkung der beiden in 3 cis-ständigen 1-Methyl-cycloalkylgruppen zustandekommt. Ganz entsprechend wurde der starke mittlere Ringeffect auf die Thermolysekonstanten der Kohlenwasserstoffe 4^{2b)} gedeutet (s.Abb.1).

Die mitgeteilten Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die C-N-Bindungen im Übergangszustand des Zerfalls von tert-cis-Azoalkanen erst wenig gedehnt sind. Aus dem Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Zerfallskonstante von cis-Azoisobutan war früher¹⁾ auf eine Abnahme des Dipolmoments im Aktivierungsprozeß geschlossen worden. Diese kommt demnach nicht durch Bindungsdehnung, sondern durch Vergrößerung der C-N-N-Bindungswinkel im Aktivierungs-

prozeß zustande.

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

Literatur

1. Aliphatische Azoverbindungen IX; VIII. Mitteilung: A.Schulz und C.Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1976, 3883.
2. Alle Lit. bei a) J.Bonnekessel und C.Rüchardt, Chem. Ber. 106, 2890 (1973); b) H.-D.Beckhaus, J.Schoch und C.Rüchardt, Chem. Ber. 109, 1369 (1976); c) V.A.Spitzer und D.G.Lee, J. Org. Chem. 40, 2539 (1975); d) M.R.Britten-Kelly, A.Goosen und A.Scheffer, J. South African Chemical Institute 28, 224 (1975).
3. a) C.Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970), *ibid.* Internat. Ed. Engl. 9, 830 (1970); b) 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 and Appl. Chemistry, Vol. 4, Special Lectures, Butterworths, London 1971, p. 223; c) C.Rüchardt, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag Opladen 1975.
4. H.C.Brown und M.Gerstein, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2926 (1950); R.Heck und V.Prelog, Helv. Chim. Acta 38, 1541 (1955).
5. J.Hinz und C.Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 765, 94 (1972).
6. P.S.Engel und D.J.Bishop, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6754 (1975).
7. G.S.Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
8. s. hierzu bei J.Slutsky, R.C.Bingham, P.v.R.Schleyer, W.C.Dickason und H.C.Brown, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1969 (1974).