

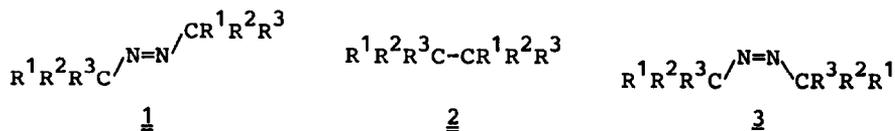
DIE STERISCHE BESCHLEUNIGUNG DER THERMOLYSE VON TERT-CIS-AZOALKANEN¹⁾

Andreas Schulz und Christoph Rüchardt*

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

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

In vorangehenden Arbeiten²⁻⁴⁾ wurde gezeigt, daß die Radikalbildung durch Thermolyse von trans-Azoalkanen 1²⁾ oder Kohlenwasserstoffen 2⁴⁾ bei Vergrößerung der Reste R¹-R³ sterisch beschleunigt wird (s.Tab.1).



Bei der Thermolyse von 1 wird eine vergleichsweise schwache Zerfallsbeschleunigung festgestellt, die durch Back-Strain-Wirkung gedeutet wurde. Der Einfluß der Gruppengröße auf die thermische Stabilität hochverzweigter Kohlenwasserstoffe 2 ist um Größenordnungen stärker⁴⁾. Hierfür wurde die Front-Strain-Wirkung im Grundzustand der Kohlenwasserstoffe verantwortlich gemacht, die im Zuge der Bindungsdissoziation entspannt wird⁴⁾.

Da sich beim Studium der Ringgrößeneffekte auf die Zerfallskonstanten von cis-Azo-cycloalkanen¹⁾ die Wirkung von F-Strain zu erkennen gegeben hatte, war auch ein großer Einfluß der Gruppengröße auf die Zerfallskonstanten von 3 zu erwarten und damit die Möglichkeit, bei sehr tiefen Temperaturen photochemisch Radikale zu erzeugen.

Wir stellten die cis-Azoalkane 3 durch Bestrahlen der entsprechenden trans-Verbindungen⁵⁾ 1 bei -80°C mit Licht der Wellenlänge 350 nm in Ethanol her und verfolgten die Kinetik bei -28.1°C UV-spektroskopisch. Die Ergebnisse in Tab.1 zeigen, daß die Zerfallskonstanten von 3 in der Tat wesentlich stärker mit der Größe der Reste R¹-R³ ansteigen als die der trans-Azoalkane 1, so daß neben dem Back-Strain auch Front-Strain wirksam ist. Der Vergleich mit den Thermolysekonstanten der Kohlenwasserstoffe 2 zeigt andererseits,

daß F-Strain in den cis-Azoalkanen 3 geringer ist als in 2. Wegen der räumlichen Separierung der beiden $R^1R^2R^3C$ -Gruppen durch das Stickstoffmolekül war dies zu erwarten. Tab.1 zeigt, daß tert-trans-Azoalkane 1⁵⁾ potentielle Photo-Initiatoren für tiefste Temperaturen sind.

Tab.1 Sterische Beschleunigung der Radikalbildung aus 1 (180.0°C, Ethylbenzol)²⁾, 2 (280°C)⁴⁾ und 3 (-28.1°C, Ethanol)

R^1	R^2	R^3	$k_{rel}(\underline{1})^2$	$k_{rel}(\underline{3})$	$k_{rel}(\underline{2})^{4,6)}$
CH ₃	CH ₃	CH ₃	≅ 1.00	≅ 1.00 ^{a)}	≅ 1.00
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1.19	4.4	8.2
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	3.00	64	~ 3·10 ⁵
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	7.51	153	-
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.87	37	-
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3.65	1428	7·10 ⁶
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	5.30	>1600	6·10 ¹⁰

a) $k_1 = 0.615 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

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

Literatur

1. X. Mitteilung; IX. Mitteilung: A.Schulz, Nguyen-Tran-Giac und C.Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1977, vorstehend.
2. W.Duismann und C.Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1974, 4517; W.Duismann, R.Hertel, J.Meister und C.Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. im Druck.
3. W.Duismann und C.Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. im Druck.
4. H.-D.Beckhaus, J.Schoch und C.Rüchardt, Chem. Ber. 1977, im Druck.
5. W.Duismann, H.-D.Beckhaus und C.Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1348.
6. R.Winiker und C.Rüchardt, unveröffentlichte Ergebnisse.