

Aliphatische Azoverbindungen, III¹⁾

Organische Peroxide, XVIII²⁾

Darstellung und Thermolyse von 1,1'-Diphenylazocycloalkanen und 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylestern

Jörg Bonnekessel und Christoph Rüchardt³⁾ *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 24. April 1973

Die Titelverbindungen **1c** ($n = 3-7$) und **2c** ($n = 3-7$) wurden dargestellt und ihre Thermolysen präparativ und kinetisch untersucht. **1c** ($n = 3$) thermolysiert zweistufig unter primärer Spaltung der Peroxidbindung und anschließender Decarboxylierung, **2c** ($n = 3$) vermutlich unter Valenzisomerisierung zu 3-Phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazolin. Konformative Ringgrößeneffekte beeinflussen die Zerfallsgeschwindigkeit der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** ($n = 4-7$) nicht, die der 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** ($n = 4-7$) aber stark und charakteristisch. Die Ergebnisse werden durch die unterschiedliche Lage des Übergangszustandes der homolytischen Fragmentierung der Peroxysäureester und Azoalkane gedeutet.

Aliphatic Azo Compounds, III¹⁾. Organic Peroxides, XVIII²⁾

Preparation and Thermolysis of 1,1'-Diphenylazocycloalkanes and *tert*-Butyl 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarboxylates

The title compounds **1c** ($n = 3-7$) and **2c** ($n = 3-7$) were prepared and the products and the kinetics of their thermolysis reactions were investigated. **1c** ($n = 3$) decomposed by the two-step peroxyester thermolysis mechanism and **2c** ($n = 3$) rearranged at 180°C probably to 3-phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazoline by valence tautomerism. Conformational ring size effects have little influence on the rate of homolytic fragmentation of **1c** ($n = 4-7$). They are responsible, however, for the large and characteristic changes in the rate of thermolysis in the series of azocycloalkanes **2c** ($n = 4-7$). The results are discussed in the light of the different transition state geometry of azoalkane and peroxyester fragmentations.

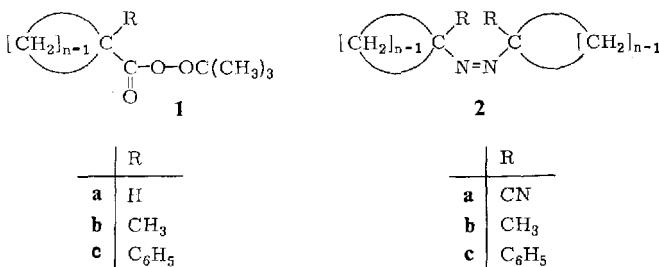
Der Einfluß der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Radikale hat sich als wertvolles Kriterium zur Beurteilung der Geometrie des Übergangszustandes

1) II. Mitteil.: W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

2) XVII. Mitteil.: C. Rüchardt und R. Pantke, Chem. Ber. 106, 2542 (1973).

3) Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

von Radikalbildungsreaktionen erwiesen⁴⁻⁷⁾. Besonders eingehend untersucht wurde dabei die Thermolyse der cyclischen Peroxycarbonsäureester **1a**–**b**⁴⁾ und der cyclischen Azoalkane **2a**⁸⁾ und **2b**⁵⁾.



Bei der Azoalkan-Thermolyse hatten, wie bei entsprechenden Solvolysereaktionen cyclischer Ester⁹⁾, konformative Ringgrößeneffekte einen großen und charakteristischen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Die hohe Thermolysekonstante der fünfgliedrigen cyclischen Azoverbindungen **2a** und **2b** ($n = 5$) im Vergleich zum Sechsring ($n = 6$) und die besonders geringe Stabilität der Azoalkane **2a**–**b** mittlerer Ringgröße ($n = 8$ – 10) wurde durch einen spät auf der Reaktionskoordinate liegenden Übergangszustand gedeutet^{6,7)}. Der Übergang des entstehenden Radikalzentrums in die ebene Geometrie^{6,7)} ist im Übergangszustand schon weit fortgeschritten, so daß die konformativen und mittlere Ringspannung bereits stark abgenommen hat und die Aktivierungsenergie davon profitieren kann. Der um etwa die 2. Potenz größere 5-Ring/6-Ringeffekt symmetrischer Azoalkane **2** gegenüber unsymmetrischen erwies sich als gutes Kriterium für den homolytischen Fragmentierungsmechanismus der symmetrischen Azoalkane **2**^{8b,10)}.

Im Gegensatz hierzu beobachtete man bei der Thermolyse der Peroxycarbonsäureester **1a**–**b** nur einen kleinen Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten, der durch die unterschiedliche Hybridisierung der α -C-Atome im Grundzustand der Peroxysäureester **1a**–**b** und der daraus resultierenden verschiedenen Elektronegativität der α -C-Atome als „polarer Effekt“¹¹⁾ zu deuten war. Es wurde daher gefolgert⁴⁾,

- 4) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Tetrahedron Lett. **1969**, 2787; Chem. Ber. **104**, 3429 (1971).
- 5) J. Hinz und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **765**, 94 (1972), und dort zit. Lit.
- 6) C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).
- 7) C. Rüchardt, H. D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Gölzke, 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, Bd. 4, S. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971.
- 8a) C. G. Overberger, H. Bileth, A. B. Finestone, J. Lilker und J. Herbert, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2078 (1953). – 8b) S. a. T. R. Lynch, F. N. McLachlan und J. L. Suschitzky, Can. J. Chem. **1973**, im Druck.
- 9) H. C. Brown, R. S. Fletcher und R. B. Johannesen, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 212 (1951); H. C. Brown und M. Borkowski, ebenda **74**, 1894 (1952); V. Prelog, Helv. Chim. Acta **38**, 1541 (1955); H. Tanida und T. Tsushima, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3397 (1970).
- 10) J. Hinz, A. Oberlinner und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1973**, 1975.
- 11) S. I. c.²⁾ und dort zit. Lit.

daß im Übergangszustand der Peroxsäureester-Fragmentierung die $C_x - CO$ -Bindung erst wenig gedehnt ist und am α -C-Atom die pyramidale sp^3 -Geometrie noch weitgehend erhalten ist.

Es blieb dabei die Frage offen, ob der verschiedene Einfluß der Ringgröße auf die beiden Thermolysereaktionen ein Charakteristikum dieser Reaktionen ist, oder ob ungesättigte Substituenten in α -Stellung den Unterschied verwischen und durch Konjugation mit dem neu entstehenden Radikalzentrum in beiden Reaktionen im Übergangszustand bereits eine starke Einplanierung des α -C-Atoms erzwingen.

Der naheliegende Vergleich des Ringgrößeneffektes auf die Thermolyse der Azo-nitrile **2a** mit dem der Thermolyse cyclischer α -Cyanperoxycarbonsäureester **1** ($R = CN$) eignet sich zur Beantwortung dieser Fragestellung nicht, da α -Cyanperoxycarbonsäureester durch den negativen polaren Effekt der α -Cyangruppe stabilisiert werden im Gegensatz zum Einfluß der α -Cyangruppe bei der Azoalkan-Thermolyse²⁾. Die Aktivierungsenergie der Peroxsäureester-Fragmentierung wird demnach nicht durch Konjugation der α -Cyangruppe mit dem neu entstehenden Radikalzentrum erniedrigt.

Als Modellverbindungen wählten wir daher die 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** und die 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** aus, da α -Phenylgruppen die Stabilität von Peroxsäureestern und Azoalkanen herabsetzen, obgleich ihre destabilisierende Wirkung auf Peroxsäureester wesentlich kleiner ist als auf Azoalkane⁷⁾.

Synthetische Arbeiten

Wichtige Zwischenprodukte für die Synthese der Peroxsäureester **1c** und Azoverbindungen **2c** waren die 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonitrile **3a**. Sie wurden mit $n = 3 - 6$ nach Literaturvorschriften¹²⁾ durch Cyclodialkylierung von Benzylcyanid erhalten. Die Siebenring-Verbindung **3a** ($n = 7$) war auf diesem Wege jedoch nicht zugänglich¹²⁾, sie konnte aber aus 7-Brom-1-phenyl-1-heptancarbonitril durch Cyclisierung mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips bereitet werden. Durch alkalische Hydrolyse der Nitrile **3a** erhielt man die

	X
3a	CN
b	CO_2H
c	$COCl$
d	NH_2

1-Phenyl-1-cycloalkancarbonsäuren **3b** und aus diesen mit Thionylchlorid die Säurechloride **3c**. Durch anschließende Reaktion mit *tert*-Butylhydroperoxid und Pyridin in Methylenechlorid waren die Peroxsäureester **1c** ($n = 3 - 7$) zugänglich.

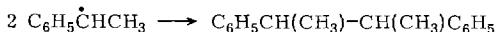
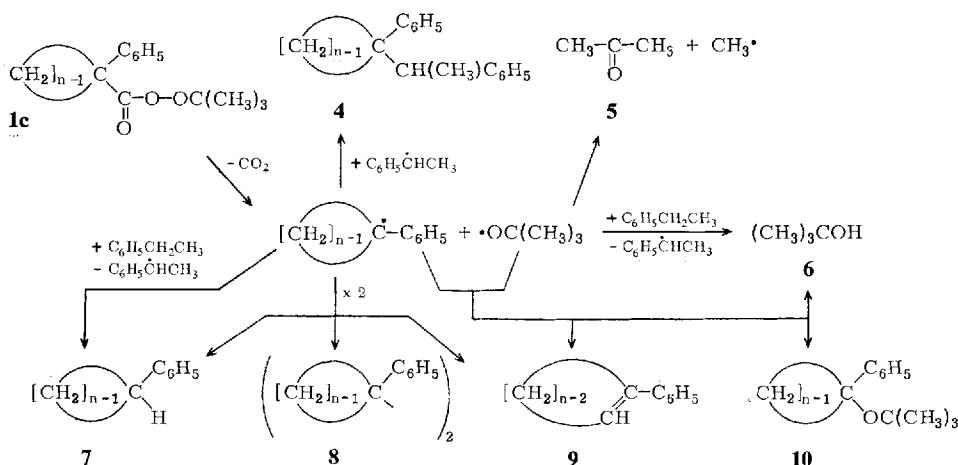
12) 12a) W. G. Kofron und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **35**, 2085 (1932). — 12b) E. C. Knowles und J. B. Cloke, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2028 (1932). — 12c) F. H. Case, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 715 (1934). — 12d) R. E. Lyle und G. G. Lyle, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4059 (1952).

Zur Synthese der Azoverbindungen **2c** wurden aus **3c** durch Curtius-Abbau die Amine **3d** dargestellt, die mit JF_5 ⁵⁾ zu den 1,1'-Diphenylazocycloalkanen **2c** oxidiert wurden.

Für **3d** ($n = 7$) und **3d** ($n = 3$) mußte die Oxidation bei -40 bzw. -85°C durchgeführt werden. Einerseits da 1,1'-Diphenylazocycloheptan **2c** ($n = 7$) bereits bei Raumtemperatur zerfällt, andererseits weil 1-Phenylcyclopropylamin mit JF_5 bei höherer Temperatur hauptsächlich Benzonitril lieferte. Wir nehmen an, daß es sich bei dieser Störreaktion um den von *Szeimies* und *Mitarbb.*¹³⁾ beschriebenen Zerfall intermedial gebildeten 1-Phenylcyclopropylnitrens handelt. Deshalb gelang vermutlich auch die Synthese des 1,1'-Diphenylazocyclopropan aus *N*-Bromcyclopropylamin mit Kalium-*tert*-butylat¹⁴⁾, aus *N,N*'-Dicyclopropylharnstoff mit *tert*-Butylhypochlorit und Base¹⁵⁾ und aus *N,N*'-Dicyclopropylsulfamid mit Natriumhypochlorit und Base¹⁶⁾ nicht. In den meisten Fällen stellte man Benzonitril durch Geruch oder Gaschromatographie als Reaktionsprodukt fest.

Thermolyse der Peroxysäureester **1c** und Azoalkane **2c**

Zur Bestimmung der Zerfallsprodukte wurden 6–15 proz. Lösungen der Peroxysäureester **1c** ($n = 3–7$) in Äthylbenzol und 5 proz. Lösungen der Azoalkane **2c** ($n = 3–7$) in Benzol oder in Benzol mit 20 Mol-Äquiv. Thiophenol in Ampullen unter Stickstoff 10 Halbwertszeiten lang thermolysiert. Die qualitative Analyse erfolgte



11

¹³⁾ *G. Szeimies, U. Sieffken und R. Rinck, Angew. Chem. **85**, 173 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 161 (1973).*

¹⁴⁾ *H. Stetter und E. Smulders, Chem. Ber. **104**, 917 (1971).*

¹⁵⁾ *F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **34**, 2254 (1969).*

¹⁶⁾ *R. Ohme und H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. **713**, 74 (1968).*

durch kombinierte Gaschromatographie und Massenspektroskopie, durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben und durch die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retentionswerte und der Kohlenstoffzahl in homologen Reihen¹⁷⁾, die quantitative Produktbestimmung gaschromatographisch. CO₂ wurde gravimetrisch analysiert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1 und 2.

Tab. 1. Thermolyseprodukte 6–15 proz. Lösungen der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbon-säure-*tert*-butylester (**1c**, n = 3–7) in Äthylbenzol bei 60°C in mol/mol **1c**

n =	3 a)	4	5	6	7
Kohlendioxid	0.92	0.98	0.94	0.78	0.73
1-Phenyl-1-(1-phenyl-äthyl)cycloalkan (4)	0.05	0.09	0.09	0.07	0.05
Aceton (5)	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>tert</i> -Butylalkohol (6)	0.69	0.74	0.83	0.91	0.49
Phenylcycloalkan (7)	0.70	0.03	0.03	0.02	0.01
1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyl (8)	0.01	0.06	0.06	0.03	<0.01
1-Phenyl-1-cycloalken (9)	0.00	0.16	0.28	0.15	0.14
<i>tert</i> -Butyl(1-phenylcycloalkyl)äther (10)	0.05	0.07	<0.01	<0.01	<0.01
2,3-Diphenylbutan (11)	0.30	0.09	0.08	0.11	0.02
$\Sigma (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-$	0.78	0.82	0.85	0.93	0.51
Σ 1-Phenylcycloalkyl	0.82	0.47	0.53	0.31	0.23

a) Bei 130°C.

Tab. 2. Thermolyseprodukte 5 proz. Lösungen der 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** (n = 4–7) in Benzol in mol/mol Azoverbindung

		Reaktionsbedingungen	n = 4 (80°C)	n = 5 (60°C)	n = 6 (70°C)	n = 7 (25°C)
Phenylcycloalkan	7	a) b)	0.12 0.62	0.11 1.02	0.13 1.63	0.20 1.11
1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyl	8	a) b)	0.66 0.06	0.50 0.17	0.62 0.09	0.26 0.03
1-Phenyl-1-cycloalken	9	a) b)	0.04 —	0.10 —	0.15 —	0.26 —
Σ 1-Phenylcycloalkyl		a) b)	1.48 0.74	1.21 1.36	1.52 1.81	0.98 1.17

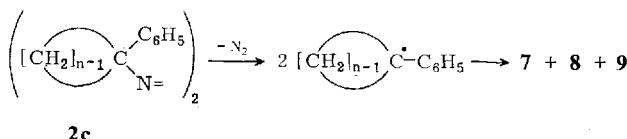
a) Ohne Zusatz.

b) Unter Zusatz von 20 Mol-Äquivv. Thiophenol.

Bei der Peroxsäureester-Thermolyse stellte man die für einen Radikalzerfall typischen Produkte **4**–**11** fest. Ein quantitativer Vergleich der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Ringgröße ist wegen der stark schwankenden Produktbilanz nicht möglich. Die auffallend hohe Ausbeute an 1-Phenylcyclopropan (7, n = 3) zeigt, daß das 1-Phenylcyclopropyl-Radikal bei der H-Übertragung von Äthylbenzol wesentlich reaktiver ist als die anderen 1-Phenylcycloalkyl-Radikale.

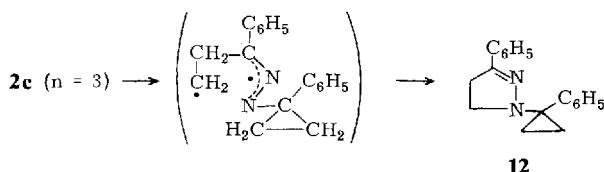
¹⁷⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. I, S. 28, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.

Das Produktgemisch der Thermolyse der Azoalkane **2c** ($n = 4-7$) in Benzol ist übersichtlicher und ebenfalls für eine radikalische Fragmentierung typisch.

**2c**

Ohne Zusatz des Radikalabfängers Thiophenol dominieren die Dimeren **8**, **8** ($n = 7$) entsteht in schlechter Ausbeute, da die Disproportionierung der 1-Phenylcycloheptyl-Radikale bevorzugt ist. Dies ist verständlich, da der Übergang eines sp^2 -Zentrums in ein sp^3 -Zentrum im Siebenring konformativ ungünstig ist^{6,7)}. Auch die höhere Ausbeute an **8** ($n = 6$) als an **8** ($n = 5$) steht damit in Einklang. Bei Zusatz von Thiophenol wird der Hauptteil der 1-Phenylcycloalkyl-Radikale als **7** abgefangen. Ein exakter Vergleich der Ausbeuten von Tab. 2 ist jedoch ebenfalls nicht möglich, da die Reaktionstemperatur und somit die Stationärkonzentration der Radikale sehr unterschiedlich war. Die Abwesenheit der 1-Phenylcycloalkene **9** bei den mit Thiophenol durchgeführten Versuchen erklärt sich vermutlich durch radikalische Addition des Thiophenols an **9**.

Ein Sonderfall ist die erst bei 180°C erfolgende Thermolyse des 1,1'-Diphenyl-azocyclopropan **2c** ($n = 3$), da unabhängig vom Solvens in 95 proz. Ausbeute nur ein Produkt gefunden wurde, dessen Retentionszeit höher als die von **2c** ($n = 3$) war. Nach der massenspektroskopisch bestimmten Molekülmasse ist lediglich eine Isomerisierung von **2c** ($n = 3$) eingetreten. Die hohe thermische Stabilität von **2c** ($n = 3$) war durchaus erwartet, da der Übergangszustand einer homolytischen Fragmentierung durch starkes Anwachsen der Winkelspannung geprägt sein sollte. Offensichtlich war aber ein Wechsel im Thermolysemechanismus eingetreten. Wir nehmen an, daß eine der Vinylcyclopropan-Umlagerung entsprechende Isomerisierung zum 3-Phenyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-2-pyrazolin (**12**) erfolgt ist, wie sie von *Huisgen* und Mitarb.¹⁸⁾ jüngst auch beim (1,2-Diphenylcyclopropyl)(4-nitrobenzyliden)amin beschrieben wurde.

**12**

Die Aktivierungsparameter der Isomerisierung wurden durch gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zu $\Delta H^\ddagger = 32.3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -4$ Clausius (40°C) bestimmt. Insbesondere der kleine Wert der Aktivierungsentropie scheint für diese Reaktion typisch zu sein¹⁸⁾.

¹⁸⁾ *R. Huisgen, S. Sustmann und K. H. Bunge, Chem. Ber.* **105**, 1324 (1972), und Privatmitteilung von *R. Huisgen*.

Die Kinetik der Thermolyse der Peroxsäureester **1c** ($n = 3-7$) wurde IR-spektroskopisch in Äthylbenzol bei 60°C (für $n = 4-7$) oder $120-140^\circ\text{C}$ (für $n = 3$) gemessen¹⁹⁾. Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butylphenol als Inhibitor eines induzierten Zerfalls veränderte die Zerfallskonstanten nicht wesentlich. Den Zerfall der Azoalkane **2c** ($n = 4-7$) verfolgte man in Benzol oder Äthylbenzol UV-spektroskopisch⁵⁾, je nach Ringgröße zwischen 16 und 90°C . Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, daß die Ringgröße den Azoalkan-Zerfall wesentlich stärker beeinflußt als die Peroxsäureester-Thermolyse.

Tab. 3. Kinetik der Thermolyse der Peroxsäureester **1c** in Äthylbenzol (mit Inhibitor) und der Azoalkane **2c** in Benzol

n	1c		2c	
	$10^4 k_1 (\text{s}^{-1})$	60.0°C	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$60.0^\circ\text{C}^{\text{a)}$
3	$6 \cdot 10^{-4\text{a,b)}}$		$(5.97 \cdot 10^{-10})$	(32.3)
4	3.62		$5.59 \cdot 10^{-6\text{d)}}$	29.2
5	15.2		$1.46 \cdot 10^{-2}$	24.6
6	19.0		$2.07 \cdot 10^{-4}$	29.9
7	27.5 ^{c)}		$3.93 \cdot 10^{-2}$	23.4

^{a)} Extrapolierte Werte.

^{b)} $\Delta H^\ddagger = 35.2$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = 13.9$ Clausius.

^{c)} Ohne Inhibitor.

^{d)} In Äthylbenzol.

Die Verbindungen **1c** und **2c** mit $n = 3$ müssen bei der Diskussion ausgeschlossen werden, da sie nicht durch homolytische Fragmentierung zerfallen wie **1c** und **2c** mit $n = 4-7$. Für **2c** ($n = 3$) zeigte es die Produktanalyse auf, für **1c** ($n = 3$) folgt dieser Schluß aus der kleinen Zerfallskonstante (s. Tab. 3); sie ist kleiner als die des 1-Methyl-1-cyclopropanperoxycarbonsäure-*tert*-butylesters⁴⁾. Dies läßt sich nur durch einen zweistufigen homolytischen Zerfall unter Spaltung der Peroxidbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit anschließender Decarboxylierung der Acyloxy-Radikale deuten²⁾.

Besonders auffallend erkennt man den unterschiedlichen Ringgrößeneffekt auf die Zerfallskonstanten in Abb. 1.

Die Thermolysegeschwindigkeit der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** wird von der Ringgröße ähnlich schwach beeinflußt wie die der analogen Peroxyester **1a** und **1b**⁴⁾, obwohl ihre absoluten Zerfallskonstanten wesentlich größer sind. Die Kinetik der Thermolyse von **1a** wurde bei 110°C , die von **1b** bei 80°C und die von **1c** bei 60°C gemessen. Der homolytische Fragmentierungsmechanismus ist gesichert²⁰⁾. Der fehlende Einfluß konformativer Ringgrößeneffekte zeigt, daß auch bei der Thermolyse von **1c** im Übergangszustand die C_x-CO -Bindung erst wenig gedehnt ist⁴⁻⁷⁾, obwohl mesomeriestabilisierte 1-Phenylcycloalkyl-

¹⁹⁾ C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. **102**, 3525 (1969).

²⁰⁾ C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).

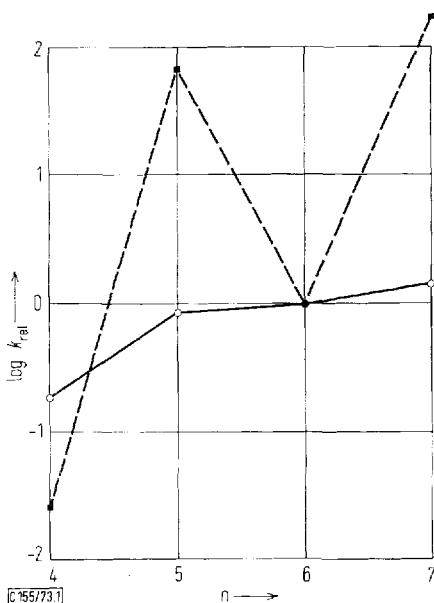


Abb. 1. Abhängigkeit der relativen Zerfallskonstanten (bezogen auf $n = 6$) von der Ringgröße n . \circ 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** in Äthylbenzol bei 60°C ; \blacksquare 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** in Benzol bei 60°C

Radikale im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls entstehen. Daß mit der Schwächung der $\text{C}_\alpha-\text{CO}$ -Bindung durch α -Substituenten eine etwas stärkere Dehnung dieser Bindung im Übergangszustand der Fragmentierung einhergeht, gibt sich in dem vergleichsweise kleineren Unterschied der Zerfallskonstanten von **1c** für $n = 5$ und $n = 6$ zu erkennen. Bei den Peroxsäureestern **1a** und **1b** zerfallen die Cyclopentylderivate noch langsamer im Vergleich zu den Cyclohexylderivaten.

Ein völlig anderes Bild bietet die Azoalkan-Thermolyse, in deren Übergangszustand die $\text{C}_\alpha-\text{N}$ -Bindung bereits stark gedehnt ist⁵⁻⁷⁾. Die α -Phenylsubstitution bewirkt einerseits eine im Vergleich zu **2b** erheblich größere Steigerung der Zerfallskonstanten um den Faktor 10^5-10^6 und zum anderen auch größere konformative Ringgrößeneffekte auf die Zerfallskonstanten. **2c** ($n = 5$) thermolysiert 70 mal rascher als **2c** ($n = 6$), während der Vergleich für **2b** ($n = 5-6$) nur einen Faktor 2.7 ergibt. Die größeren Kraftkonstanten für die Deformation der ebenen 1-Phenylcycloalkyl-Radikale gegenüber den 1-Methylcycloalkyl-Radikalen sorgen bereits im Übergangszustand der Thermolyse von **2c** für eine stärkere Einplanierung des α -C-Atoms und bewirken damit einen stärkeren Einfluß konformativer Ringgrößeneffekte auf die Zerfallskonstanten. Die Wirkung von α -Phenyl- und α -Cyan-Substituenten^{7,8)} ist bei der Azoalkan-Thermolyse — im Gegensatz zur Peroxsäureester-Thermolyse²⁾ — in jeder Hinsicht sehr ähnlich. Die Ergebnisse stützen die früher diskutierten Unterschiede im Übergangszustand dieser beiden Thermolysereaktionen^{6,7)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Seidl, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Ausführung massenspektroskopischer Messungen, Herrn Dr. F. Salzer, Chemische Werke Hüls, für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Synthetische Arbeiten

1-Phenyl-1-cycloalkan carbonsäuren 3b

1-Phenyl-1-cyclopropan carbonitril (3a, n = 3)^{12a)} erhielt man aus Benzylcyanid und 1,2-Dibromäthan in flüss. Ammoniak mit Natriumamid in 83% Rohausb. Durch langwierige Fraktionierung in einer 75 cm langen versilberten Drehbandkolonne wurde **3a** (n = 3) mit 70% Ausb. 99 proz. rein erhalten. Sdp. 135°C/16 Torr, n_D^{20} 1.5370 (Lit. ^{12b)}: Sdp. 98–100°C/1 Torr; n_D^{20} 1.5367). Durch 48 stdg. Erhitzen mit KOH in Diglykول unter Stickstoff^{12d)} isolierte man 93% **3b** (n = 3) mit Schmp. 86°C (aus Äthanol/Aktivkohle) (Lit. ^{12c)}: Schmp. 86–87°C).

1-Phenyl-1-cyclobutancarbonitril (3a, n = 4) wurde in gleicher Weise aus Benzylcyanid und 1,3-Dibrompropan mit 42% Reinausb. durch Destillation in einer Spaltrohrkolonne 99 proz. rein isoliert. Sdp. 88–91°C/0.01 Torr; n_D^{20} 1.5310. Nach Verseifung isolierte man 96% **3b** (n = 4) mit Schmp. 105°C (Lit. ^{12c)}: Schmp. 106–107°C).

1-Phenyl-1-cyclopentancarbonitril (3a, n = 5) erhielt man analog durch Cyclodalkylierung von Benzylcyanid mit 1,4-Dibrombutan mit 55% Reinausb. (Sdp. 93°C/0.5 Torr; n_D^{20} 1.5338). Verseifung lieferte 84% *1-Phenyl-1-cyclopentancarbonsäure (3b, n = 5)* mit Schmp. 160°C (Lit. ^{12c)}: Schmp. 158–159°C).

1-Phenyl-1-cyclohexancarbonitril (3a, n = 6) wurde aus Benzylcyanid und 1,5-Dibrompentan in *tert*-Butylalkohol mit Kalium-*tert*-butylat²¹⁾ mit 82% Ausb. rein erhalten. Sdp. 112°C/1.5 Torr (Lit. ^{12d)}: Sdp. 125–127°C/3 Torr); n_D^{21} 1.5324 (Lit. ²¹⁾: n_D^{22} 1.5327). Durch Verseifung war **3b** (n = 6) in 91 proz. Ausb. mit Schmp. 120–121°C (Lit. ²²⁾: Schmp. 121 bis 122°C) zugänglich.

1-Phenyl-1-cycloheptancarbonsäure (3b, n = 7) mußte durch eine mehrstufige Synthese dargestellt werden.

7-Brom-1-phenyl-1-heptancarbonitril: Zu 0.5 Liter flüss. Ammoniak und 1.21 mol frisch dargestelltem NaNH₂ wurden unter Stickstoff und kräftigem Röhren 141 g (1.21 mol) Benzylcyanid in 500 ml absol. Äther eingetropft. Nach Abdampfen des Ammoniaks erhielt man kurz zum Siedepunkt des Äthers und füllte die Suspension in einen Tropftrichter, in dem durch magnetisches Röhren für gute Durchmischung gesorgt war. Diese Mischung tropfte man portionsweise zu einer Lösung von 464 g (1.90 mol) 1,6-Dibromhexan in 750 ml absol. Äther. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wurde mit Wasser hydrolysiert und die organische Phase destilliert. Man isolierte 120 g (35%) gaschromatographisch einheitliches 7-Brom-1-phenyl-1-heptancarbonitril mit Sdp. 157–160°C/0.4 Torr und n_D^{21} 1.5304.

C₁₄H₁₈BrN (280.2) Ber. C 60.01 H 6.47 Br 28.52 N 4.99

Gef. C 60.81 H 6.43 Br 27.59 N 4.97

Mol.-Masse 280 (osmometr. in Benzol)

²¹⁾ A. W. Weston, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2345 (1946).

²²⁾ T. H. Vaughn, R. R. Vogt und J. A. Niewland, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2120 (1934); J. E. Witt und H. Philipp, J. Org. Chem. **24**, 616 (1959).

Die gleiche Verbindung wurde auch aus 1,6-Hexandiol über 6-Benzylxyloxy-1-hexanol, 6-Benzylxyloxy-1-bromhexan, 7-Benzylxyloxy-1-phenyl-1-heptancarbonitril und 7-Hydroxy-1-phenyl-1-heptancarbonitril unabhängig dargestellt⁽²³⁾.

Zur Cyclisierung wurden in einer Cyclisierungsapparatur²⁴⁾ 61.8 g (0.22 mol) des Nitrils in 250 ml absol. *tert*-Butylalkohol in 48 h zu einer siedenden und kräftig gerührten Lösung von 12.5 g (0.32 mol) Kalium in 3.0 Liter *tert*-Butylalkohol getropft. Nach weiteren 12 h Sieden wurden durch übliche Aufarbeitung und Kolonnendestillation 12.7 g **3a** (n = 7) mit Sdp. 127°C/2.5 Torr isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit war über 90 %. Eine 99 % reine Probe zeigte n_D^{20} 1.5358.

NMR (CCl₄): τ 2.6–2.8 (m, 5H), 7.8–8.4 (m, 12H).

C₁₄H₁₇N (199.3) Ber. C 84.40 H 8.60 N 7.03 Gef. C 84.58 H 8.47 N 6.96

Die cyclische Struktur folgt auch aus der linearen Beziehung zwischen dem log Retentionszeit (2 m Silikonfett DC 15 %, 160°C) und der Ringgröße für die Nitrile **3a** (n = 3–7).

Durch Verseifung von **3a** (n = 7) mit KOH in Diglykol erhielt man 93 % 1-Phenyl-1-cycloheptancarbonsäure (**3b**, n = 7) mit Schmp. 133°C (Lit.²⁵⁾: Schmp. 85.5–86°C).

NMR (CCl₄): τ 0.3–0.7 (1H), 2.55 (5H), 7.2–8.0 (4H), 8.35 (8H). — MS (70 eV): 218 (M⁺); 173 (C₆H₅—C₇H₁₂⁺); 91 (C₇H₇⁺).

C₁₄H₁₈O₂ (218.3) Ber. C 77.06 H 8.31 Gef. C 77.25 H 8.28

1-Phenyl-1-cycloalkancarbonylchloride **3c**

Die Darstellung der Säurechloride **3c** erfolgte durch 3stdg. Behandlung von **3b** mit einem Überschuß Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid bei 25–60°C. Ausbb. und physikalische Konstanten finden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der 1-Phenyl-1-cycloalkancarbonylchloride **3c**

n	Gef.	Sdp. (°C/Torr) Lit. ^{12c)}	$\nu(C=O)$ CCl ₄ (cm ⁻¹)	Ausb. (%)
3	76/0.4	96–97/0.8	1782	92
4	108/1	—	1786	97
5	140/1	73–74/0.3	1780	97
6	107/0.1	126–127/2	1780	94
7	133/0.25	—	1780	85

1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c**

1 Mol-Äquiv. Säurechlorid wurde mit je 2 Mol-Äquivv. absol. Pyridin und absol. *tert*-Butylhydroperoxid in 0.25 M Methylchlorid-Lösung bei 0°C zur Reaktion gebracht. Nach 6 h bei 0°C wurde mit Wasser, 2 N H₂SO₄ und verd. Natriumcarbonat-Lösung neutral gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und an neutralem Al₂O₃ (Aktivität I) bei 0°C chromatographiert. Durch Abziehen des Solvens i. Vak. wurden die reinen Peroxsäureester **1c** isoliert.

²³⁾ Dissertation *J. Bonnekessel*, Univ. Münster 1973.

²⁴⁾ Fa. Normag.

²⁵⁾ *J. W. Wilt* und *D. D. Roberts*, J. Org. Chem. **27**, 3434 (1962), synthetisierten **3b** (n = 7) durch Barbier-Wieland-Abbau von (1-Phenylcycloheptyl)essigsäure ohne Isolierung von Zwischenprodukten.

Die Reaktionszeiten mußten für **1c** mit $n = 5$ (20 h), $n = 6$ (30 h, 0.4 M Methylenchlorid-Lösung) und $n = 7$ (30 h) zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes erhöht werden. Ausb., Analysen und physikalische Eigenschaften sind in Tab. 5 beschrieben.

Tab. 5. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der 1-Phenyl-1-cycloalkan-peroxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c**

n	$\nu(C=O)$ ^{b)} (cm ⁻¹)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	O
3 ^{a)}	1758	85	$C_{14}H_{18}O_3$ (234.3)	Ber. 71.77	7.74	—
				Gef. 71.70	7.23	—
4	1765	96	$C_{15}H_{20}O_3$ (248.3)	Ber. 72.55	8.12	19.33
				Gef. 72.58	8.04	19.16
5	1765	68	$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3)	Ber. 73.25	8.45	18.30
				Gef. 73.67	8.37	18.13
6	1761	72	$C_{17}H_{24}O_3$ (276.4)	Ber. 73.88	8.75	17.37
				Gef. 74.61	8.75	15.17 ^{c)}
7	1765	46	d)	Ber. —	—	—
				Gef. —	—	—

a) Schmp. 38°C.

b) In CCl_4 .

c) 0.6% Asche, 1.05% Cl.

d) Wegen der geringen thermischen Stabilität konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

1-*Phenylcycloalkylamine 3d*

1-*Phenylcyclopropylamin* (**3d**, $n = 3$): 10.0 g (55.3 mmol) 1-*Phenyl-1-cyclopropancarbonylchlorid* (**3c**, $n = 3$) wurden mit 4.2 g (65 mmol) aktiviertem Natriumazid²⁶⁾ in 40 ml trockenen Xylol unter Röhren langsam auf 80°C erwärmt. In einer angeschlossenen Gasbürette wurde dabei die Bildung von 1.2 Liter Stickstoff gemessen. Nach 1 weiteren h bei 110°C ließ man abkühlen und filtrierte vom anorganischen Material ab. Im IR-Spektrum stellte man die Isocyanatbande bei 2310 cm⁻¹, aber keine Carbonylabsorption des Säurechlorids mehr fest. Anschließend fügte man 40 ml konz. Salzsäure zu und erhitzte auf 70°C, bis die CO_2 -Entwicklung beendet war, und schließlich noch 1 h auf 100°C. Das Amin wurde durch Extraktion in 4 N HCl aufgenommen, mit 10 N NaOH in Freiheit gesetzt und mit Petroläther (40–60°C) extrahiert. Nach Trocknen mit festem KOH isolierte man durch Destillation 5.30 g (72%) **3d** ($n = 3$) mit Sdp. 105°C/24 Torr.

Dibenzoylderivat: Schmp. 149°C.

$C_{23}H_{19}NO_2$ (341.4) Ber. C 80.92 H 5.61 N 4.10 Gef. C 80.97 H 5.69 N 4.06

Das Amin **3d** ($n = 3$) wurde auch durch Hofmann-Abbau dargestellt. Hierzu wurde aus **3c** ($n = 3$) mit konz. Ammoniak 1-*Phenylcyclopropan-1-carboxamid* mit 91% Ausb. bereitet. Schmp. 101–102°C (Lit.^{12b)}: Schmp. 100–101°C).

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2) Ber. C 74.55 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.60 H 7.03 N 8.67

Eine bei 0°C bereitete Lösung von 6.15 g (0.11 mol) KOH und 3.50 g (22 mmol) Brom in 20 ml Wasser fügte man innerhalb 10 min zu der Suspension von 2.92 g (18 mmol) pulverisierten Amids in 25 ml Eiswasser ohne die Temperatur über 3°C zu erhöhen. Nach weiteren 30 min bei 3°C und 12 h bei Raumtemp. isolierte man **3d** ($n = 3$) durch Wasserdampfdestillation und übliche Aufarbeitung mit 70% Ausb., Sdp. 40°C/0.4 Torr.

²⁶⁾ C. Naegeli, L. Grünthuch und P. Lendorff, Helv. Chim. Acta **12**, 227 (1929).

I-Phenylcyclobutylamin (3d, n = 4) wurde aus **3c** (n = 4) wie oben beschrieben durch Curtius-Abbau mit 75% Ausb. mit Sdp. 69°C/0.2 Torr erhalten.

Benzoylderivat: Schmp. 176°C.

$C_{24}H_{21}NO_2$ (355.4) Ber. C 81.10 H 5.96 N 3.94 Gef. C 80.89 H 5.94 N 3.84

I-Phenylcyclopentylamin (3d, n = 5) wurde entsprechend mit 78% Ausb. dargestellt. Sdp. 80°C/0.05 Torr.

Benzoylderivat: Schmp. 171°C.

$C_{18}H_{19}NO$ (265.4) Ber. C 81.47 H 7.22 N 5.28 Gef. C 82.08 H 7.27 N 5.00

I-Phenylcyclohexylamin (3d, n = 6) wurde entsprechend mit 60% Ausb. durch Curtius-Abbau dargestellt. Sdp. 87–89°C/0.1 Torr.

Benzoylderivat: Schmp. 162°C.

$C_{19}H_{21}NO$ (279.4) Ber. C 81.69 H 7.59 N 4.99 Gef. C 81.53 H 7.74 N 4.80

I-Phenylcycloheptylamin (3d, n = 7) erhielt man entsprechend mit 64% Ausb., Sdp. 93°C/0.1 Torr.

Benzoylderivat: Schmp. 152°C.

$C_{20}H_{23}NO$ (293.4) Ber. C 81.90 H 7.90 N 4.77 Gef. C 82.37 H 8.09 N 4.77

1,I'-Diphenylazocycloalkane 2c

1,I'-Diphenylazocyclopropan (2c, n = 3): In 25 ml absol. Methylenchlorid wurden bei -85°C 3.56 g (45 mmol) absol. aminfreies Pyridin und 1.0 ml (15 mmol) JF_5 ²⁷⁾ vorgelegt. Unter Rühren wurden 1.70 g (12.7 mmol) **3d** (n = 3) in 2.0 ml CH_2Cl_2 , vorgekühlt auf -80°C , unter Feuchtigkeitsausschluß rasch zugefügt. Nach etwa 10 min ließ man die Reaktionslösung langsam (1°C pro min) auf Raumtemp. kommen. Es wurde mit 80 ml Äther versetzt und mit Wasser, 1 n HCl, Wasser, 25 proz. Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde i. Vak. das Solvens und schließlich entstandenes Benzonitril bei 0.1 Torr und 50°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Durch mehrfache Chromatographie des Rückstandes in Petroläther/Methylenchlorid (2:1) an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) erhielt man 0.15 g (9%) **2c** (n = 3) gaschromatographisch rein.

UV (Benzol): λ_{max} 365 nm ($\epsilon = 32.4$). — MS (70 eV): 262 (M^+); 117 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_5$).

$C_{18}H_{18}\text{N}_2$ (262.4) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.02 H 7.08 N 10.06

1,I'-Diphenylazocyclobutan (2c, n = 4): Die Synthese wurde wie oben beschrieben, aber zwischen -25 und -5°C durchgeführt. Ausb. 40% blaßgelbe Kristalle.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 362 nm ($\epsilon = 32.3$).

$C_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (290.4) Ber. C 82.74 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.61 H 7.68 N 9.47

1,I'-Diphenylazocyclopentan (2c, n = 5) erhielt man in gleicher Weise. Die Aufarbeitung wurde strikt unterhalb 0°C vorgenommen. Ausb. 53% blaßgelbe Kristalle.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 370 nm ($\epsilon = 19.2$). Wegen der geringen Stabilität von **2c** (n = 5) konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

1,I'-Diphenylazocyclohexan (2c, n = 6) wurde mit 28% Ausb. durch JF_5 -Oxidation von **3d** (n = 6) in blaßgelben Kristallen erhalten.

UV (Benzol): λ_{max} 380 nm ($\epsilon = 54.9$).

$C_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (346.5) Ber. C 83.21 H 8.73 N 8.08 Gef. C 83.22 H 8.78 N 8.05

²⁷⁾ *T. E. Stevens, J. Org. Chem.* **26**, 2531 (1961); *J. R. Shelton, J. F. Gormish, C. K. Liang, P. L. Samuel, P. Kovacic und L. W. Haynes, Can. J. Chem.* **46**, 1149 (1968); *S. F. Nelson und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 137 (1966).

1,1'-Diphenylazocycloheptan (2e, n = 7): Die Darstellung durch JF_5 -Oxidation von **3d** ($n = 7$) erfolgte bei -40°C , die Aufarbeitung bei -15°C . Die wäßrigen Waschlösungen wurden daher mit Kochsalz zur Gefrierpunktserniedrigung gesättigt. Ausb. 41% blaßgelbe Kristalle.

UV (Benzol): λ_{max} 370 nm ($\epsilon = 49.0$).

Wegen der geringen Stabilität konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Aus den Lösungen der kinetischen Messungen (s. unten) in Benzol wurde durch Chromatographie (Petroläther/Methylenchlorid 10:1) an Kieselgur mit 10% Wasser *1,1'-Diphenylbitcycloheptyl* mit Schmp. $143-144^\circ\text{C}$ isoliert²⁸⁾.

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}$ (346.6) Ber. C 90.11 H 9.89 Gef. C 89.82 H 9.99

Analyse der Zerfallsprodukte

a) Thermolyseprodukte der *1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-tert-butylester 1c*

Die Thermolyse wurde in zugeschmolzenen Ampullen über 10 Halbwertszeiten unter N_2 durchgeführt. CO_2 wurde wie früher beschrieben²⁹⁾ durch Adsorption an Natronasbest bestimmt. Aceton und *tert*-Butylalkohol analysierte man quantitativ gaschromatographisch an einer 2 m-Trikresylphosphatsäule (17% auf Kieselgur) mit n-Hexan als innerem Standard. Die weiteren in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurden qualitativ durch Retentionszeitvergleich mit authent. Proben, teilweise unter Heranziehung der Retentionszeit-Beziehung innerhalb homologer Reihen¹⁷⁾ bzw. durch den Vergleich mit den einfacheren Produktspektren der Thermolysen der Azoalkane **2c** sowie durch GC-MS-Kopplungsexperimente (für **4** und **10**) analysiert. Die quantitative Analyse erfolgte gaschromatographisch (SE 30, 1% auf Chromosorb) im Perkin-Elmer-Fraktometer F20 mit angeschlossenem Integrator (Varian-Aerograph Modell 475 oder 477). Falls keine Vergleichsproben zur Verfügung standen, wurde die Konstanz des Flächenfaktors innerhalb homologer Reihen angenommen. Als innerer Standard diente Bibenzyl. Folgende Vergleichsproben²⁸⁾ standen zur Verfügung:

7 ($n = 5-7$); **8** ($n = 4-7$); **9** ($n = 5-7$). Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1, Einzelheiten in Lit.²³⁾.

b) Thermolyseprodukte der *1,1'-Diphenylazocycloalkane 2c*

Die Analyse der Zerfallsprodukte der Azoalkane **2c** ($n = 4-7$) wurde, wie bei den Peroxysäureestern **1c** beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2. Einem Teil der über 10 Halbwertszeiten durchgeführten Thermolysen wurden 20 Mol-Äquiv. Thiophenol zugesetzt.

1,1'-Diphenylazocyclopropan (2c, n = 3) wurde in Benzol und Äthylbenzol in einer zugeschmolzenen Ampulle 27 min auf 185°C bzw. 62 min auf 170°C erhitzt. Neben restlichem **2c** ($n = 3$) war lt. Gaschromatogramm (1 m SE 30, 1% auf Kieselgur) nur ein Hauptprodukt höherer Retentionszeit entstanden. Durch Kombination mit den kinetischen Daten errechnete sich der Flächenfaktor von beiden Substanzen zu 1.0. Das Hauptprodukt war also fast quantitativ entstanden. Nach 24 stdg. Thermolyse von 32 mg **2c** ($n = 3$) in 1 ml Benzol auf 165°C erhielt man durch Einengen i. Vak. ein dunkelgelbes Öl, das im IR-Spektrum (CCl_4) eine starke Bande bei 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) besaß und im UV-Spektrum (CCl_4) bei 410 nm stark absorbierte. Durch GC-MS-Kopplung wurde das Massenspektrum aufgenommen, das u.a. folgende Peaks enthielt: 262 (M^+); 261 ($\text{M} - 1$, Basispeak); 158 ($\text{M} - 104$); 145 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$); 117 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_4$); 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, gleiche Intensität wie Basispeak).

²⁸⁾ Herrn Dipl.-Chem. H.-D. Beckhaus sei für die Durchführung dieser Arbeiten und die Bereitstellung von Vergleichsproben gedankt.

²⁹⁾ C. Rüchardt und H. Böck, Chem. Ber. **104**, 577 (1971).

Tab. 6. Kinetik der Thermolyse der 1-Phenyl-1-cycloalkanperoxycarbonsäure-*tert*-butylester **1c** ($n = 3-7$) (0.04 mol/l Äthylbenzol) und 1,1'-Diphenylazocycloalkane **2c** ($n = 3-7$) (0.05 mol/l Benzol oder Äthylbenzol)

Nr.	T (°C)	gemessen bei	1. Ordnung bis % Umsatz	$10^4 k_1$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)
1c ($n = 3$)	120.0	1759 cm ⁻¹	95	2.49	35.2	14
	130.0	1759 cm ⁻¹	90	7.49	—	—
	140.0	1759 cm ⁻¹	85	22.2	—	—
1c ($n = 4$)	60.0	1765 cm ⁻¹	90	3.62	—	—
1c ($n = 5$)	60.0	1765 cm ⁻¹	100	15.2	—	—
1c ($n = 6$)	60.0	1765 cm ⁻¹	90	19.0	—	—
1c ($n = 7$)	60.0	1763 cm ⁻¹	80	27.5	—	—
2c ($n = 3$) ^{b)}	165.0	a)	> 50	0.96	32.3	—4
	170.0	a)	80	1.67	—	—
	175.0	a)	90	2.21	—	—
	180.0	a)	90	3.48	—	—
	185.0	a)	90	5.09	—	—
2c ($n = 4$) ^{c)}	63.2	372 nm	90	0.082	29.2	5
	73.8			0.35	—	—
	79.1			0.69	—	—
	82.7			0.99	—	—
	87.7			1.69	—	—
2c ($n = 5$) ^{b)}	29.5	370 nm	90	3.16	24.6	7
	32.2			4.55	—	—
	40.0			12.4	—	—
	40.4			13.0	—	—
	49.9			43.1	—	—
	50.0			46.8	—	—
2c ($n = 6$) ^{b)}	45.5	385 nm	90	0.252	30.0	14
	50.5			0.529	—	—
	54.0			0.874	—	—
	65.9			5.06	—	—
	69.7			7.12	—	—
2c ($n = 7$) ^{b)}	16.2	370 nm	90	1.65	23.4	5
	20.8	370 nm		3.22	—	—
	24.8	372 nm		5.52	—	—
	30.6	370 nm		9.82	—	—
	33.4	372 nm		16.6	—	—
	39.6	372 nm		39.8	—	—
	41.1	370 nm		45.2	—	—

^{a)} Gaschromatographisch gemessen.

^{b)} In Benzol.

^{c)} In Äthylbenzol.

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden wie früher beschrieben durchgeführt. Der Peroxysäureester-Zerfall wurde anhand der Abnahme der Carbonylbande im IR-Spektrum verfolgt¹⁹⁾, die Thermolyse der Azoalkane **2c** ($n = 4-7$) UV-spektroskopisch⁵⁾, die Isomerisierung des 1,1'-Diphenylazocyclopropan **2c** ($n = 3$) gaschromatographisch⁵⁾. Die Auswertung erfolgte graphisch und rechnerisch, die Ermittlung der Aktivierungsparameter mit dem Rechenprogramm Arrhey. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 6.