

Anwendung von Kraftfeldrechnungen, 7<sup>1)</sup>

# Synthese und Thermolyse 1,1'-disubstituierter *trans*-Azoneopentane. – Resonanzeffekt und sterischer Einfluß der Substituenten auf die thermische Stabilität sekundärer Azoalkane

Anuschirwan Peyman<sup>2)</sup>, Ernst Hickl und Hans-Dieter Beckhaus\*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 17. November 1986

Eine Reihe sekundärer Azoalkane **1**,  $R^1R^2CH-N=N-CHR^1R^2$ ,  $R^1 = t\text{-}C_4H_9$ ,  $R^2 = \text{Aryl}$  (*meso*- und *D,L-1a-i*) und  $R^2 = \text{cyclo-C}_6H_{11}$  (*D,L-1k*), wurde synthetisiert, vorzugsweise durch partielle katalytische Hydrierung von Ketazinen. Die Konfiguration von **1** wurde ermittelt durch photochemische Umwandlung kristalliner Proben von **1** in **6**, die bevorzugt unter Retention verlief. Die Kinetik der thermischen Fragmentierung von **1a-k** und **1n** ( $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ) in Radikale **7** wurde mit DSC verfolgt. Die Aktivierungsdaten wurden durch rechnerische Anpassung theoretischer Kurven an die Meßdaten ermittelt. — Der Zerfall von **1** mit  $R^1, R^2 = \text{Alkyl}$  wird mit zunehmender Größe der Substituenten schneller („back strain“); die Fragmentierung von **1a-i** mit  $R^2 = \text{Aryl}$  wird dagegen sterisch behindert, z.B.  $k[1a(R^2 = C_6H_5, R^1 = t\text{-}C_4H_9)]/k[1n(R^2 = C_6H_5, R^1 = CH_3)] = 10^{-2}$ . Kraftfeldrechnungen erklären beide Effekte mit der Änderung der Spannungsenthalpie  $H_s$  im Reaktionsverlauf [ $D_s = 2 H_s(7) - H_s(1)$ ]. Ein Anteil von 0.5–0.6 von  $D_s$  wird kinetisch wirksam als Beitrag zu  $\Delta G^+$  (150°C). Die Ursache der sterischen Behinderung [z.B.  $D_s(1a) = 7.8 \text{ kcal/mol}$ ], die Spannung in den 1-Aryleneopentyl-Radikalen, folgt aus der koplanaren Anordnung von Arylring und Radikalzentrum in **7**, in der optimale Spindelokalisation mit einer starken Repulsion zwischen  $R^1$  und  $R^2$  erkauft wird. — Die Beschleunigung der Thermolyse infolge der Resonanzstabilisierung erwies sich als ähnlich bei **1** mit  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $p\text{-X-C}_6H_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{OCH}_3, t\text{-}C_4H_9, C_6H_5$ ) und 2-Naphthyl und stärker bei **1** mit  $R^2 = 1\text{-Naphthyl}$ . 1-Naphthylmethyl-Radikale erfahren danach eine um 4.5 kcal/mol größere Resonanzstabilisierung als Benzyl.

**Application of Force Field Calculations, 7<sup>1)</sup>. – Synthesis and Thermolysis of 1,1'-Disubstituted *trans*-Azoneopentanes. – Steric and Resonance Effects of the Substituents on the Thermal Stability of Secondary Azoalkanes**

A number of secondary azoalkanes **1**,  $R^1R^2CH-N=N-CHR^1R^2$ ,  $R^1 = t\text{-}C_4H_9$ ,  $R^2 = \text{aryl}$  (*meso*- and *D,L-1a-i*) and  $R^2 = \text{cyclo-C}_6H_{11}$  (*D,L-1k*), have been synthesized by partial catalytic hydrogenation of the corresponding ketazines. The configuration of **1** was elucidated by photolysis of crystalline samples of **1**, which yielded the dimers **6** with retention of configuration. The kinetics of thermal fragmentation of **1a-k** and of **1n** ( $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ) into the radicals **7** was followed by DSC. The activation parameters were determined by fitting theoretical curves to the experimental data with the help of a computer program. — The rate of decomposition of **1** with  $R^1, R^2 = \text{alkyl}$  is sterically accelerated by increasing size of the substituents (back strain), but the fragmentation of **1a-i** ( $R^2 = \text{aryl}$ ) is sterically inhibited, e.g.  $k[1a(R^2 = C_6H_5, R^1 = t\text{-}C_4H_9)]/k[1n(R^2 = C_6H_5, R^1 = CH_3)] = 10^{-2}$ . The strain enthalpies  $H_s$  of **1** and **7** were calculated by the force field method. The results show that both steric effects are a result of the change in strain during the reaction [ $D_s = 2 H_s(7) - H_s(1)$ ]. A fraction of 0.5–0.6 of  $D_s$  contributes to  $\Delta G^+$  (150°C), thus effecting the rate of the reaction. The large positive value of  $D_s$  for  $R^2 = \text{aryl}$  e.g.  $D_s(1a) = 7.8 \text{ kcal/mol}$ , results from a strong repulsion between  $R^1$  and  $R^2$  in **7** due to the coplanar arrangement of the aryl ring with the radical center. — The resonance effect on the rate of thermolysis has a similar magnitude for  $R^2 = \text{phenyl}$ ,  $p\text{-X-C}_6H_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{OCH}_3, t\text{-}C_4H_9, C_6H_5$ ) and 2-naphthyl, but is considerably stronger for  $R^2 = 1\text{-naphthyl}$ . The measured effect corresponds to a resonance stabilisation of 1-naphthylmethyl radicals by additional 4.5 kcal/mol, compared to benzyl radicals.

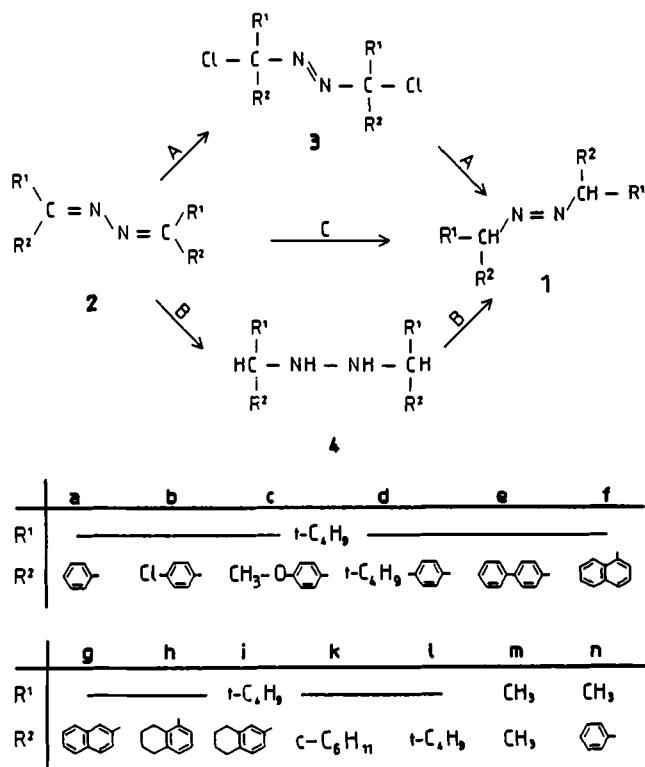
*trans*-Azoalkane sind ein besonders wichtiger Typ thermischer Radikalinitiatoren<sup>3–5</sup>. Sie zerfallen, meistens ohne Nebenprodukte, in zwei Radikale und Stickstoff, was sie für reaktionsmechanistische Studien<sup>6)</sup> attraktiv macht. Sie lassen sich über einen weiten Temperaturbereich<sup>5,7,8)</sup> anwenden. Sekundäre Azoalkane<sup>5,7,9)</sup> sind häufig stabiler als die weitaus häufiger untersuchten tertiären<sup>5)</sup> Substituenten, die die entstehenden Radikale stabilisieren, beschleunigen den Zerfall<sup>5,6,8)</sup>. Sterische Effekte auf die Zerfallsgeschwindigkeit bei nichtcyclischen tertiären Azoalkanen wurden qualitativ nachgewiesen, waren jedoch nicht stark ausgeprägt. An einer Reihe aliphatischer tertiärer Azoalkane<sup>8a)</sup> wurde eine sterische Beschleunigung des Zerfalls aufgezeigt, und bei tertiären Benzylazoverbindungen<sup>8b)</sup> ergab sich ein reaktionshemmender sterischer Effekt.

Die umfassendere Beschreibung der Relation zwischen Struktur und Stabilität von Diazenen setzt eine quantitative Analyse der wirksamen sterischen Effekte voraus. Nur so läßt sich die Zerfallsneigung weiterer Diazene abschätzen und die Auswahl der für bestimmte Temperaturen geeigneten Initiatoren erleichtern.

Die kinetische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit ist meist recht aufwendig, und insbesondere bei den hohen Zerfallstemperaturen der sekundären Azoalkane fehleranfällig (beispielsweise wird der Meßfehler in  $\Delta H^+$  bei 1,1'-Diphenylazoethan (**1n**) mit 4 kcal/mol angegeben<sup>5)</sup>). Kinetische Messungen mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter<sup>10–12)</sup> (DSC), bei denen die Reaktion am auftretenden Wärmefluß verfolgt wird, könnten das Problem lösen. Bei zeitlinearer Temperaturlösung<sup>13)</sup> lassen sich aus nur einer Mes-

sung direkt die Aktivierungsdaten des Zerfalls errechnen<sup>14,15)</sup>. Die bei den niedrigen Zersaltemperaturen erprobte Methode übertragen wir bereits auf Hochtemperaturthermolysen von Kohlenwasserstoffen<sup>12)</sup>. Ein Problem bestand jedoch bisher in der Auswertung von schwachen Signalen, wie man sie oft bei Thermolysen in Lösung erhält<sup>16,17)</sup>. Eindeutige Resultate konnten oft nicht ermittelt werden.

Wir berichten hier über eine Reihe symmetrischer sekundärer *trans*-Azoalkane *meso*- und D,L-1a–k (1,1'-Diaryl- und 1,1'-Dialkyl-substituierte Azoneopentane), die wir als Initiatoren bei unseren mechanistischen Studien der Selektivität der Radikaltermination<sup>2,18)</sup> verwendetem.



Mit DSC-Messungen bestimmten wir die Geschwindigkeiten ihrer Thermolyse in Lösung. Den Einfluß von Alkyl- und Aryl-Substituenten auf die thermische Stabilität dieser sekundären Azoalkane analysierten wir mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen an **1** und den entstehenden Radikalen **7** und trennten den sterischen Anteil vom Resonanzeffekt.

Außerdem berichten wir hier über ein neues Rechenprogramm zur Ermittlung der Aktivierungsdaten einer thermisch induzierten Reaktion erster Ordnung aus dem Thermogramm einer DSC-Messung, das auch bei Meßsignalen mit kleinem Signal-Rausch-Verhältnis angewandt werden kann.

## Synthesen

Von den Methoden zur Synthese symmetrischer Azoalkane<sup>19,20)</sup> kommen für sekundäre aliphatische Azoverbindungen vor allem zwei in Betracht, die beide von Ketazinen **2** ausgehen.

Azin **2** wird entweder zuerst mit Chlor zum 1,1'-Dichlor-azoalkan **3**<sup>21)</sup> oxidiert und dieses anschließend mit LiAlH<sub>4</sub><sup>22)</sup>

reduziert (Weg A), oder **2** wird erst zu dem Hydrazin **4** reduziert und dieses anschließend oxidiert (Weg B). Beide Wege haben ihre Grenzen. Der Weg A versagt, wenn die Chloraddition nicht mehr gelingt, wie bei *p*-Methoxyacetophenonazin<sup>23)</sup> oder wenn sie nur in schlechten Ausbeuten abläuft, wie bei Azinen von sterisch gehinderten Ketonen<sup>20)</sup>. Beim Weg B verläuft die Oxidation<sup>24)</sup> der Hydrazine **4** – mit frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxid<sup>25)</sup>, Wasserstoffperoxid<sup>26)</sup>, Silbernitrat<sup>27)</sup> oder Sauerstoff<sup>28)</sup> – oft nur mit mäßigen Ausbeuten<sup>2,18)</sup>. Als mögliche Alternative kommt deshalb ein drittes, bisher nur einmal bei Tetra-*tert*-butylazomethan (**11**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>7)</sup>, einem besonders sperrig substituiertem Azoalkan, angewandten Verfahren in Betracht: die partielle Hydrierung von **2** direkt zu **1** (Weg C). Dieser Weg ist zudem präparativ besonders einfach.

## Synthese der Ketazine **2**

Die Ketazine **2** wurden entweder direkt aus den Ketonen **5a–e** und **5g** mit Hydrazinhydrat und Eisessig erhalten<sup>29)</sup> oder nach der Kaufmann-Methode<sup>7,30)</sup> synthetisiert (**2f,k**), d.h. durch oxidative Kopplung von Iminen unter Cu-Katalyse.

|          | R               |  | R |
|----------|-----------------|--|---|
| <b>5</b> |                 |  |   |
| a        |                 |  |   |
| b        |                 |  |   |
| c        |                 |  |   |
| d        |                 |  |   |
| e        |                 |  |   |
| f        |                 |  |   |
| g        |                 |  |   |
| h        |                 |  |   |
| i        |                 |  |   |
| k        |                 |  |   |
| l        |                 |  |   |
| m        | CH <sub>3</sub> |  |   |
| n        | CH <sub>3</sub> |  |   |

## Synthese der Azoalkane **1** nach Weg A

Die Ketazine **2a,b** und **2d** wurden in Methylenchlorid mit einem Chlorüberschuß umgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei –70 °C (2 h) und dann bei –40 °C (Dauer s. Tab. 1). Bei **2a,d** hing die relative Ausbeute an *meso*- und D,L-**3** von der Reaktionsdauer bei –40 °C ab. Nach kurzer Reaktionszeit überwog D,L-**3a**, und nach längerer Zeit ließ sich *meso*-**3a** mit über 90% Ausb. isolieren; bei **3d** ergab sich das umgekehrte Resultat (Tab. 1).

Die Konfigurationszuordnung wurde durch Umwandlung in **1** getroffen. Bei der Reduktion von diastereomerenreinem **3a,d** mit LiAlH<sub>4</sub> entstand ein diastereomerenes Produkt

Tab. 1. 1,1'-Dichlorazoalkane **3a, b** und **d** aus der Umsetzung der Ketazine **2a, b** und **d** mit Chlor (R<sup>1</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = 4-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

| X         | Konfiguration                           | Reakt.-Dauer (–40 °C) | Ausb. (%) <sup>a)</sup> | Lit.             |
|-----------|---|-----------------------|-------------------------|------------------|
| <b>3a</b> | H                                       | D,L                   | 6 h                     | 82               |
| <b>3a</b> | H                                       | <i>meso</i>           | 8 h                     | 95               |
| <b>3b</b> | Cl                                      | <i>meso</i> + D,L     | 14 h                    | 94 <sup>b)</sup> |
| <b>3d</b> | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | <i>meso</i>           | 8 h                     | 55 <sup>c)</sup> |
| <b>3d</b> | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | D,L                   | 50 h                    | 91               |

<sup>a)</sup> Ausbeute an **3** mit der angegebenen Konfiguration. – <sup>b)</sup> Das Rohprodukt enthielt beide Diastereomere in etwa gleichen Mengen, beim Umkristallisieren ließ sich D,L-**3b** anreichern. – <sup>c)</sup> Die Werte wurden Lit.<sup>18,31)</sup> entnommen.

**1a** bzw. **d** (Tab. 2). Daraus schließen wir, daß die Reduktion an beiden Zentren einheitlich entweder unter Retention<sup>32)</sup> oder unter Inversion erfolgt, d.h. die Diastereomeren-Reihe wurde nicht gewechselt. Die Konfiguration der Azoalkane **1** konnten wir durch Umwandlung in Diphenylethane **6** zuordnen (s.u.), deren Konfiguration durch einige Kristallstrukturanalysen abgesichert wurde<sup>33)</sup>. Analog zu 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenylazopropan (Kristallstruktur<sup>23)</sup>) besitzt die *meso*-Form den niedrigeren Schmelzpunkt und eine Hochfeldverschiebung der Signale der aliphatischen Wasserstoffe bei gleichzeitiger Tieffeldverschiebung der Resonanzen der aromatischen Wasserstoffe im <sup>1</sup>H-NMR.

Tab. 2. Azoalkane **1a**, **b** und **d** durch Reduktion der 1,1-Dichlor-azoalkane **3** mit LiAlH<sub>4</sub> ( $R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$ )<sup>a)</sup>

| X                       | Konfiguration                           | Ausb. (%)   | Schmp. (°C)      | Lit.                  |
|-------------------------|---|-------------|------------------|-----------------------|
| <b>1a</b>               | H                                       | D,L         | 42               | 156 <sup>23)</sup>    |
| <b>1a</b>               | H                                       | <i>meso</i> | 56               | 131                   |
| <b>1b</b> <sup>b)</sup> | Cl                                      | D,L         | 5 <sup>b)</sup>  | 168                   |
| <b>1b</b> <sup>b)</sup> | Cl                                      | <i>meso</i> | 28 <sup>b)</sup> | 126 <sup>18)</sup>    |
| <b>1d</b>               | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | D,L         | 43               | 185                   |
| <b>1d</b>               | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | <i>meso</i> | 49               | 170 <sup>18,31)</sup> |

<sup>a)</sup> **3a** und **3d** wurden diastereomerrein eingesetzt. — <sup>b)</sup> Erhalten aus einem Gemisch von D,L- und *meso*-**3b**, aufgetrennt durch fraktionierte Kristallisation.

### Synthese der Azoalkane **1** nach Weg C

Die partielle Hydrierung der Ketazine **2** gelang über PtO<sub>2</sub> unter Zusatz von Eisessig; meist waren erhöhte Temperatur und erhöhter Druck erforderlich (Tab. 3). Bei **2f** und **2g**

Tab. 3. Azoalkane **1** durch Hydrierung der Ketazine **2** über PtO<sub>2</sub> unter Zusatz von Eisessig<sup>34)</sup> ( $R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ )

| Ketazin <b>2</b> |   | Azoalkan <b>1</b> |  | Temp./Druck       | Konfiguration           | Ausb. (%) |
|------------------|---|-------------------|--|-------------------|-------------------------|-----------|
| R <sup>2</sup>   | R <sup>2</sup>  | R <sup>2</sup>    | R <sup>2</sup>   |                   |                         |           |
| <b>a</b>         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | <b>a</b>          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  | 25°C/1 atm        | <i>meso</i> +D,L<br>1:1 | 78        |
| <b>c</b>         | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                            | <b>c</b>          | 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                            | 50°C/20 atm       | <i>meso</i>             | 30        |
| <b>e</b>         | 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | <b>e</b>          | 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 50°C/1 atm        | <i>meso</i> +D,L<br>5:1 | 75        |
| <b>f</b>         | 1-Naphthyl  | <b>f</b>          | 1-Naphthyl   | 50°C/20 atm       | <i>meso</i>             | 30        |
| <b>f</b>         | 1-Naphthyl  | <b>h</b>          | 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl <sup>b)</sup>                    | 100°C/<br>150 atm | <i>meso</i> +D,L<br>1:1 | 67        |
| <b>g</b>         | 2-Naphthyl  | <b>g</b>          | 2-Naphthyl   | 50°C/1 atm        | <i>meso</i>             | 48        |
| <b>g</b>         | 2-Naphthyl  | <b>i</b>          | 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl                                  | 100°C/1 atm       | <i>meso</i>             | 77        |
| <b>k</b>         | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                              | <b>k</b>          | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                               | 150°C/150         | D,L                     | 5:        |

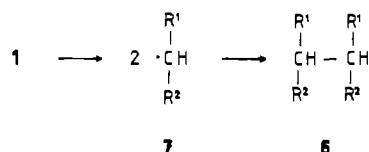
<sup>a)</sup> Lösungsmittel: Ethanol (**1a**, **1i**), Methanol (**1c**, **1f**), Essigester (**1e**, **1g**) oder Cyclohexan (**1h**, **1k**), Reaktionszeit jeweils 24 h. — <sup>b)</sup> Ausbeute an isoliertem Produkt.

gelang die Reduktion unter Erhalt der Naphthytringe bei 50°C. Bei erhöhter Temperatur (100°C) wurde zusätzlich der Aromat zu den 5,6,7,8-Tetrahydronaphthyl-Derivaten **1h** und **1i** teilhydriert. Aus dem entstandenen Diastereomerengemisch ließ sich die *meso*-Form häufig durch Umkristallisieren isolieren. Abweichend wurde das aliphatische Azoalkan (**1k**) in der D,L-Form erhalten. Die (nicht optimierten) Ausbeuten sind durchweg höher als bei den Synthesen nach Weg A, z.B. **1a** 78% (Weg C) und 34% (Weg A). Das bequeme einstufige Verfahren ist damit besonders attraktiv.

Vermutlich ist die Synthese deshalb möglich, weil das zunächst entstehende Hydrazon unter den Reaktionsbedingungen (Eisessig) schnell zu **1** tautomerisiert. Dieses Tautomerengleichgewicht<sup>34)</sup> sollte wegen der entropischen Begünstigung der Azo-Form<sup>35)</sup> bei Temperaturerhöhung nach **1** verschoben werden<sup>36)</sup>. Die Lage des Gleichgewichts ist zudem wahrscheinlich von sterischen Faktoren abhängig; denn die partielle Hydrierung von sterisch unbelasteten Ketazinen, wie Acetophenonazin (**2n**), gelingt nicht<sup>2)</sup>. Der *tert*-Butylrest ist offensichtlich wichtig für den Erfolg der Synthese, nicht aber der Arylrest (s. **1k**,  $R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  und **1l**<sup>7)</sup>,  $R^1 = R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ).

### Konfigurationszuordnung von **1**

Die Konfigurationszuordnung wurde anhand der Diastereomerausbeute der bei der Photolyse von kristallinem **1** entstehenden Di-*tert*-butylethane **6** getroffen.



Diese Zuordnung beruht auf einem Phänomen, das von Bartlett und McBride<sup>37)</sup> aufgezeigt wurde. Sie fanden, daß die Photolyse von Bis(3-methyl-2-phenylbutyl)diazin in einer Matrix (-196°C) ohne Rotation der beiden intermedialen Radikale gegeneinander verläuft und somit das Dimer unter Retention entsteht.

Bei der Photolyse von kristallinem **1** fanden wir ein matrixähnliches Verhalten. Diastereomerreine Azoalkane **1** lieferten die Ethane **6** mit einem deutlichen Überschuß eines der beiden Diastereomeren (Tab. 4). Es war keine vollständige Retention zu erwarten, weil die Kristalle im Verlaufe der Reaktion zerflossen, so daß nur ein Teil der Dimeren in einer festen Kristallmatrix entstand. Versuche mit geringen Umsätzen führten nicht zum Ziel, weil nicht umgesetzte Azoverbindung bei der gaschromatographischen Analyse in **6** zerfiel. Kontrollversuche mit dem anderen Diastereomer verliefen jedoch eindeutig (vgl. *meso*- und D,L-**1a**, **-1b** bzw. **-1d**). Zudem war in isotroper Phase das Ausbeuteverhältnis der Diastereomeren **6** völlig unterschiedlich<sup>2,18)</sup> und gänzlich unabhängig von der Konfiguration der eingesetzten Azo-verbinding. Die Dimeren **6** identifizierten wir durch Zuschneien von Vergleichsproben. Die Konfiguration von **6** wurde u.a. abgesichert durch einige Röntgenstrukturanalysen<sup>18,33,38)</sup>.

Tab. 4. Diastereoselektive Bildung der Dimeren **6** bei der Photolyse kristalliner Azoalkane **1** und die danach getroffene Konfigurationszuordnung

|          | <b>1</b> | <b>6</b> |                                  | <b>1</b> | <b>6</b>           |                                  |    |
|----------|----------|----------|----------------------------------|----------|--------------------|----------------------------------|----|
|          |          | D,L      | relative Ausb. <sup>a)</sup> (%) |          | D,L                | relative Ausb. <sup>a)</sup> (%) |    |
|          | meso     |          | meso                             |          | meso               |                                  |    |
| <b>a</b> | D,L      | 73       | 27                               | <b>e</b> | meso               | 42                               | 58 |
| <b>a</b> | meso     | 33       | 67                               | <b>f</b> | meso               | 39                               | 61 |
| <b>b</b> | D,L      | 76       | 24                               | <b>g</b> | meso <sup>b)</sup> | 52                               | 48 |
| <b>b</b> | meso     | 42       | 58                               | <b>i</b> | meso               | 17                               | 83 |
| <b>c</b> | meso     | 44       | 56                               | <b>k</b> | D,L <sup>c)</sup>  | 65                               | 35 |
| <b>d</b> | D,L      | 60       | 40                               |          |                    |                                  |    |
| <b>d</b> | meso     | 11       | 89                               |          |                    |                                  |    |

<sup>a)</sup> Bezogen auf die Gesamtausbeute an Dimeren. — <sup>b)</sup> Die Zuordnung wurde so vorgenommen, weil in Lösung eine Selektivität von D,L: meso = 58:42 erzielt wurde<sup>2)</sup>. — <sup>c)</sup> In Lösung wurden keine Dimeren **6** als Produkte gefunden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger Azoalkane **1** zeigen konfigurationsspezifische Merkmale. Das Signal der aromatischen Protonen von D,L-**1a, b** und -**d** ist ein Singulett, bei den meso-Pendants jedoch ein Multiplett [analog zu Bis(3-methyl-2-phenylbutyl)diazien<sup>37)</sup>, den 1,2-Diphenyl-1,2-dialkylethanen<sup>39)</sup> und 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril<sup>40)</sup>]. Die chemische Verschiebung der *tert*-Butylresonanzen war nicht konfigurationsspezifisch.

### Kinetische Messung der Thermolyse von **1**

**Durchführung der Messungen:** Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls der Azoalkane **1** bestimmten wir aus Messungen mit einem leistungskompensierten Differential-Scanning-Kalorimeter. Die Thermolyse erfolgte in Meßpfännchen<sup>41)</sup> aus gehärtetem Werkzeugstahl mit eingelegten Aluminiumpfännchen<sup>42)</sup> und einer Dichtung aus Silberblech. 9,10-Dihydroanthracen (DHA) diente als hochsiedende Solvens und als Fänger für die entstehenden Radikale (H-Donor<sup>43)</sup>). Unvermeidliche Unterschiede zwischen Probe und Referenz (reines DHA) erzeugten Driften der Grundlinie des Thermogramms. Abhilfe schafften wird durch eine Wiederholung des Meßvorganges mit den abreaktierten Proben unter sonst identischen Meßbedingungen und anschließende Subtraktion dieser „apparative Basislinie“ von der Meßkurve. Die Intensität der Signale hing ab von der Substanz; typische Beispiele sind in Abb. 1 dargestellt. Bei meso-**1a** entstand ein doppelt so großer Peak (ca. 300 mcal/mg) wie bei D,L-**1a**. Außerordentlich kleine Signale (ca. 20 mcal/mg) lieferten meso-**1e** und meso-**1g**. Hier addierten wir vor der Auswertung die Meßkurven aus mehreren unabhängigen Messungen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Die Reaktionsordnung des thermisch induzierten Zerfalls von **1** ließ sich aus der Peakform der Thermogramme ermitteln. Das Verhältnis der Teilflächen, die durch das Lot vom Peakmaximum gebildet werden, betrug im Mittel 0.6, was einer Reaktion erster Ordnung entspricht<sup>44)</sup>.

Die Analyse der Reaktionsprodukte belegt den erwarteten Zerfallsweg. Ohne Zusatz eines Radikalfängers entstanden

die Dimeren **6** in Ausbeuten  $\geq 80\%$ , nachgewiesen durch GC mit authentischen Vergleichsproben<sup>18)</sup>.

**Auswertung der DSC-Signale:** Die Aktivierungsdaten des Zerfalls ermittelten wir mit einem interaktiv zu steuernden Rechenprogramm (BASIC), programmiert nach der „Turnkey“-Methode (Ablauf und Funktionen s. Abb. 2).

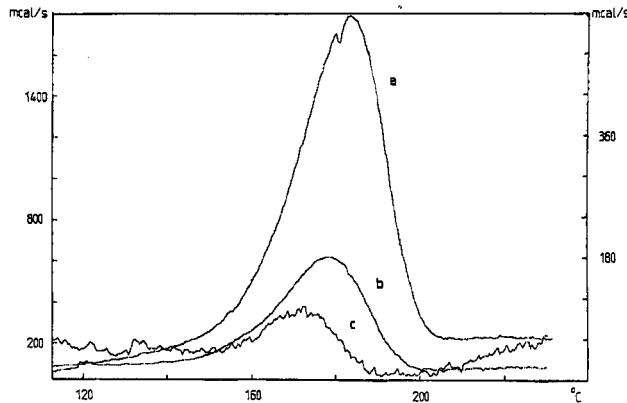


Abb. 1. Wärmestrom bei der Thermolyse von meso-**1a** (a), D,L-**1a** (b) und meso-**1g** (c, rechte Skala) in 9,10-Dihydroanthracen bei einer Aufheizrate von 5 K/min (DSC)

Zur Auswertung wird zunächst interaktiv auf dem Bildschirm an der Meßkurve der Beginn ( $T_a$ ) und das Ende ( $T_e$ ) des Meßpeaks gekennzeichnet. Ein kleiner Bereich der Grundlinie davor und dahinter legt deren Neigung vor und nach dem Peak fest. Mit dem üblichen Verfahren<sup>45)</sup> wird iterativ daraus die Grundlinie unter dem Meßpeak errechnet<sup>16,17)</sup>, s. Abb. 3 oben. Die meist großen Änderungen der Wärmekapazität der Reaktionsmischung werden auf diese Weise korrekt berücksichtigt. Anschließend wird die Peakform zur Abschätzung der Reaktionsordnung (s.o.) bestimmt.

Der Reaktionspeak kann nun auf zwei Arten ausgewertet werden: durch direkte Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus Teilflächen (direkte Auswertung) oder durch iterative Anpassung eines simulierten Peaks (Simulation).

Die *direkte Auswertung* ist das übliche<sup>10–12)</sup> Verfahren. Danach errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{(T)}$  bei der Temperatur  $T$  als Quotient der Signalamplitude  $q_{(T)}$  und dem Integral des Signals von  $T$  bis  $T_e$ <sup>10–12)</sup>. Die in bestimmten Temperaturintervallen (0.5 K) errechneten Geschwindigkeitskonstanten werden dann als Eyring-Beziehung dargestellt. Nichtlineare Teile dieser Kurve an den Bereichsenden und Ausreißer (Ausreißertest nach Nalimov<sup>46)</sup>) werden eliminiert. Diese direkte Auswertung war nur für weitgehend ungestörte Meßkurven sinnvoll. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses entstanden jedoch häufig gestörte Peaks (s. Abb. 1a und c), bei denen die Simulation bei weitem sicherer war.

**Simulation:** Zu vorgegebenen Aktivierungsdaten wurde der Reaktionspeak einer Reaktion 1. Ordnung errechnet und mit dem Meßpeak verglichen. Durch gezielte Änderung von  $\Delta G^*$  und  $\Delta S^*$  ( $\Delta G^*$  bestimmt das Peakmaximum,  $\Delta S^*$  die Peakbreite) ließ sich der simulierte Peak leicht dem Meßpeak anpassen (Abb. 3, unten).

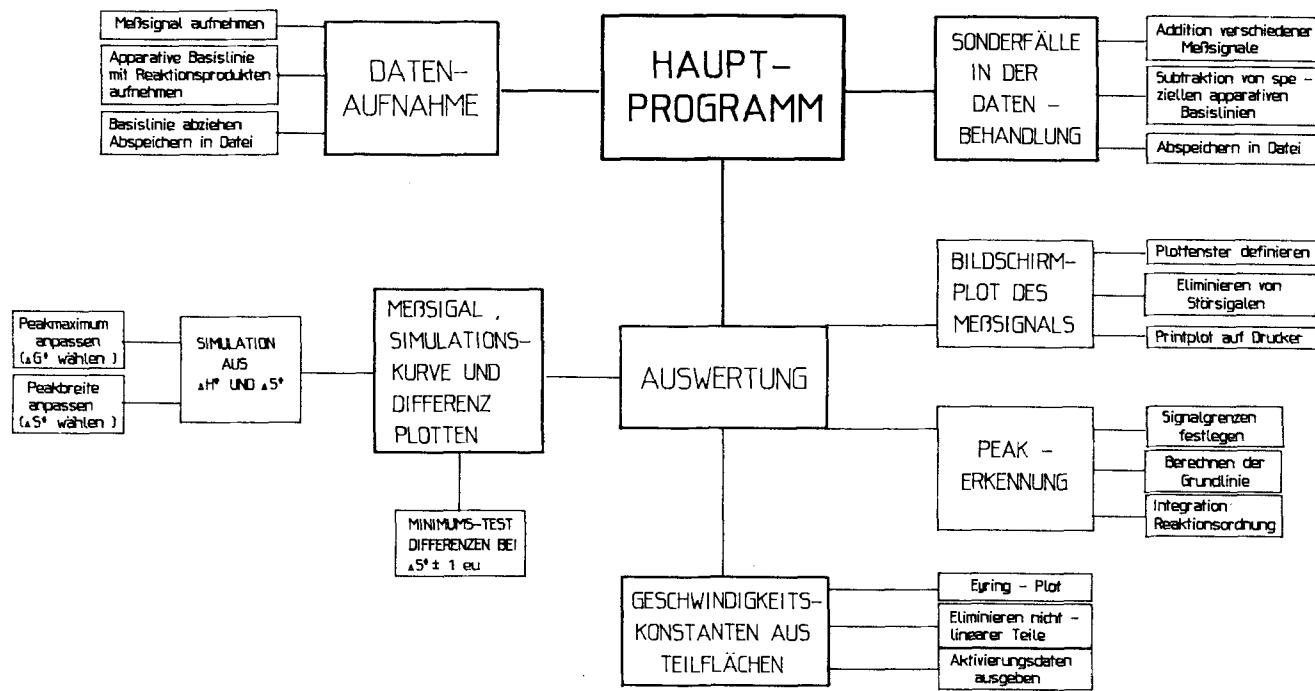


Abb. 2. Flußschema des BASIC-Rechenprogramms zur Datenaufnahme von Thermogrammen (DSC) und kinetischen Auswertung von Thermolyse mit erster Reaktionsordnung

Die Differenz zwischen Meßpeak und simulierter Kurve wird graphisch dargestellt (Abb. 3) und als Standardabweichung angezeigt. Unterstützt wird die Optimierung durch eine Ableitung der Anpassungsfunktion nach  $\Delta S^\ddagger$  bei festgehaltenem Peakmaximum ( $\Delta G^\ddagger = \text{konst.}$ ), d.h. die Änderung der Standardabweichungen bei einem um 1 eu größeren und um 1 eu kleineren  $\Delta S^\ddagger$  wird errechnet ( $S + 1$  bzw.  $S - 1$ , Abb. 3). Wenn beide Werte positiv und etwa gleich groß sind, ist die optimale Anpassung erreicht<sup>47)</sup>.

Die Resultate der kinetischen Messungen des thermischen Zerfalls der *trans*-Azoalkane **1** sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Aktivierungsdaten aus mehreren unabhängigen Einzelmessungen wurden gemittelt. Die kleine Standardabweichung des Mittelwerts belegt die hohe Reproduzierbarkeit der Meßmethode. Die neuen Daten der Thermolyse von *meso*-**1n** in Lösung sind wichtige Bezugsgrößen<sup>5)</sup> und besitzen eine weitaus höhere Verlässlichkeit als die bisher benutzten, die von Engel<sup>48)</sup> aus unvollständigen und widersprüchlichen Messungen abgeleitet wurden.

## Diskussion der Resultate

Als anschauliches Maß für die thermische Stabilität der Azoalkane sind in Tab. 5 die Zerfallstemperaturen angegeben, bei der das Diazen eine Halbwertszeit von einer Stunde besitzt ( $T_{HWZ}$ ). Die Resultate zeigen einen starken Einfluß der Struktur auf die Stabilität ( $T_{HWZ} = 110$  bis  $210^\circ\text{C}$ ). Offensichtlich ist die Resonanzstabilisierung<sup>49)</sup> der 1-Arylradikale **7a–i** und **n** verantwortlich für die geringere Stabilität aller 1,1'-Diarylazoalkane **1a–i** und **n** ( $T_{HWZ} = 110$  bis  $156^\circ\text{C}$ ) verglichen mit dem aliphatisch substituierten Azoalkan **1k** ( $T_{HWZ} = 208^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich sind starke sterische Einflüsse auf die Zerfallstemperatur zu erkennen: durch Vergrößerung des Alkyl-Restes ( $R^1$ ) in **1** von  $\text{CH}_3$  (**1n**) auf  $t\text{-C}_4\text{H}_9$  (**1a**) verändert sich  $T_{HWZ}$  um  $45^\circ\text{C}$ . Die Konfiguration

hat nur einen geringen Einfluß auf die Zerfallsneigung, und ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Konfiguration und Stabilität ist nicht sichtbar (vgl. *meso*- und D,L-**1a** und -**b**).

Tab. 5. Geschwindigkeiten und Aktivierungsdaten des thermischen Zerfalls der Diazen **1** (Mittelwerte von  $n$  unabhängigen DSC-Messungen)

| Diazen                  | $\Delta H^\ddagger$<br>[kcal/mol] | $\Delta S^\ddagger$<br>[e.u.] | $\Delta G^\ddagger$<br>( $150^\circ\text{C}$ )<br>[kcal/mol] | $T_{HWZ}$ <sup>a)</sup><br>[ $^\circ\text{C}$ ] | n               | $k_{rel}^{b)}$<br>( $150^\circ\text{C}$ ) |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|---|-----------------|---|
| <b>1a</b> meso          | $38.4 \pm 0.4$                    | $13.4 \pm 0.2$                | $32.7 \pm 0.1$   | $155.6 \pm 0.4$                                 | 3               | $\equiv 1$                                |
| <b>1a</b> D,L           | $38.6 \pm 0.1$                    | $14.6 \pm 0.2$                | $32.4 \pm 0.1$   | $152.4 \pm 0.6$                                 | 3               | 1.36                                      |
| <b>1b</b> meso          | $39.6 \pm 0.2$                    | $17.6 \pm 0.5$                | $32.2 \pm 0.1$   | $149.7 \pm 0.4$                                 | 3               | 1.67                                      |
| <b>1b</b> D,L           | $37.3 \pm 0.3$                    | $12.0 \pm 0.7$                | $32.2 \pm 0.1$   | $150.2 \pm 0.5$                                 | 3               | 1.63                                      |
| <b>1c</b> meso          | $39.3 \pm 0.4$                    | $15.5 \pm 0.9$                | $32.7 \pm 0.1$   | $155.8 \pm 0.7$                                 | 3               | 0.98                                      |
| <b>1d</b> meso          | $40.7 \pm 1.2$                    | $19.3 \pm 2.5$                | $32.5 \pm 0.6$   | $153.2 \pm 1.2$                                 | 3               | 1.23                                      |
| <b>1e</b> meso          | $37.5 \pm 1.0$                    | $13.5 \pm 2.1$                | $31.8 \pm 0.1$   | $145.9 \pm 1.2$                                 | 2               | 2.44                                      |
| <b>1f</b> meso          | $36.1 \pm 0.1$                    | $13.5 \pm 0.3$                | $30.6 \pm 0.1$   | $133.0 \pm 0.2$                                 | 4               | 7.78                                      |
| <b>1g</b> meso          | $39.8 \pm 0.4$                    | $18.6 \pm 0.9$                | $31.9 \pm 0.1$   | $147.2 \pm 0.1$                                 | 5 <sup>c)</sup> | 2.20                                      |
| <b>1h</b> <sup>e)</sup> | $32.4 \pm 0.6$                    | $10.0 \pm 1.0$                | $31.1 \pm 0.7$   | $137.9 \pm 1.3$                                 | 3               | 4.81                                      |
| <b>1i</b> meso          | $40.3 \pm 0.1$                    | $18.0 \pm 0.0$                | $32.7 \pm 0.1$   | $155.4 \pm 1.5$                                 | 2               | 1.00                                      |
| <b>1k</b> d,l           | $41.4 \pm 0.2$                    | $9.8 \pm 0.1$                 | $37.3 \pm 0.2$   | $208.0 \pm 1.5$                                 | 3               | $4.6 \cdot 10^{-3}$                       |
| <b>1n</b> meso          | $32.2 \pm 0.1$                    | $8.1 \pm 0.2$                 | $28.8 \pm 0.1$   | $110.3 \pm 0.4$                                 | 4               | $1.1 \cdot 10^2$                          |

<sup>a)</sup> Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. — <sup>b)</sup> Relative Geschwindigkeit bei  $150^\circ\text{C}$ , bezogen auf *meso*-**1a**  $\equiv 1$ . — <sup>c)</sup> Die Signale aus 5 Einzelmessungen wurden addiert und der Summenpeak ausgewertet. — <sup>e)</sup> Mischung von *meso*- und D,L-

Beim Vergleich von rein alkylsubstituierten Vertretern ist das Ausmaß des sterischen Effektes der Substituenten auf

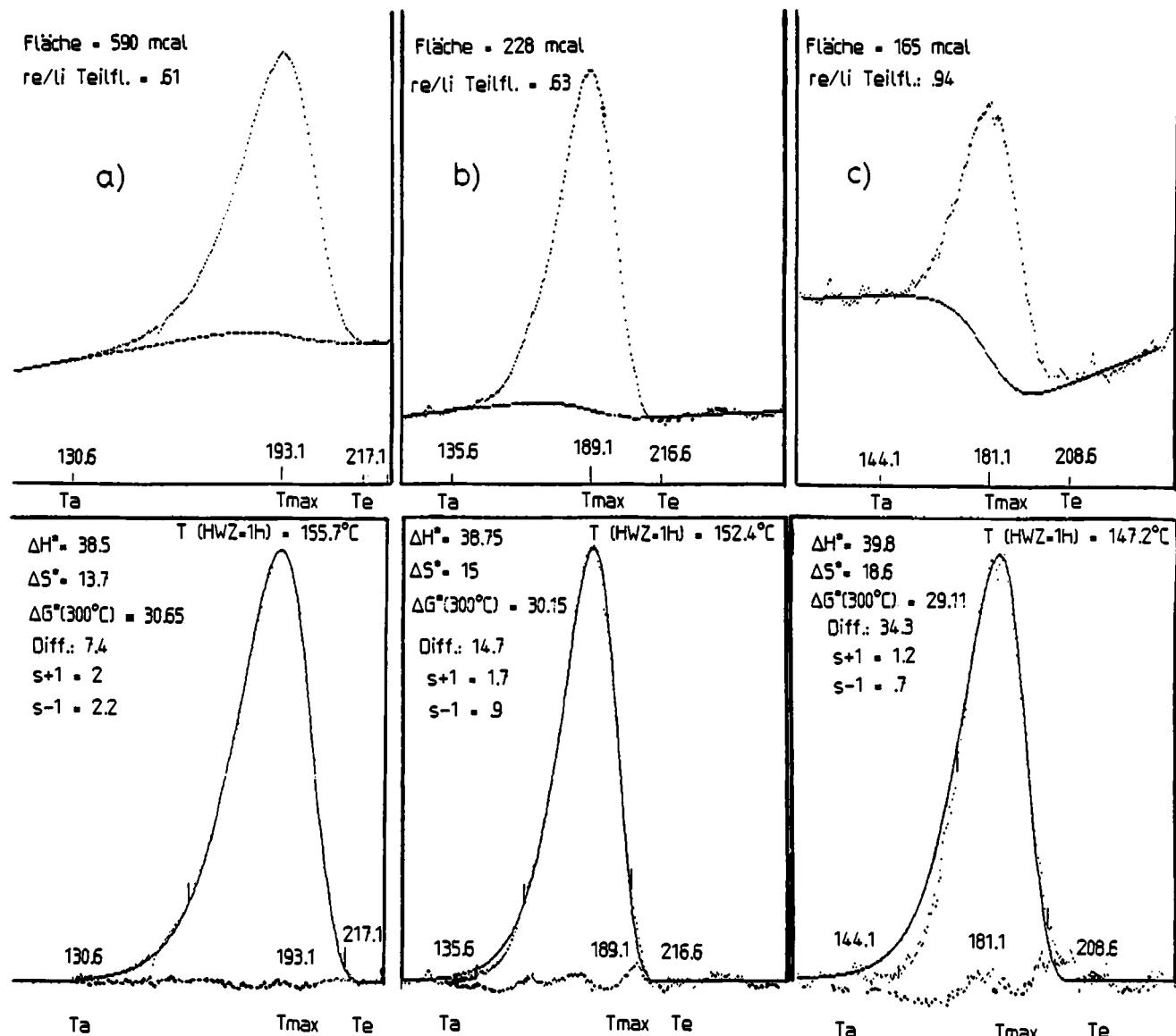


Abb. 3. Auswertung der Thermogramme von meso-1a (links), D,L-1a (Mitte) und der Summe von 5 Meßkurven von meso-1g (rechts). — Obere Reihe: Meßpeak und errechnete Grundlinie, untere Reihe: Meßpeak nach Abzug der Grundlinie und simulierter Peak sowie deren Differenz. —  $T_a$  = Peakanfang,  $T_e$  = Peakende,  $T_{\max}$  = Peakmaximum

die Stabilität von **1** direkt zu erkennen (Tab. 6). Das sterisch unbelastete Azoisopropan (**1m**) ist deutlich stabiler als 1,1'-Dicyclohexylazoneopentan (**1k**) und dieses wiederum stabiler als das hochverzweigte Tetra-*tert*-butylazomethan (**1l**)<sup>7</sup>. Die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\circ$  bei 150 °C) liegt bei **1k** um 3.4 kcal/mol und bei **1l** sogar um 5.7 kcal/mol niedriger als bei **1m**. Diese sterische Beschleunigung entspricht dem qualitativen Modell des „back strain“, wie er auch schon an der Thermolyse tertärer Azoalkane<sup>8</sup> aufgezeigt wurde. Ein wichtiger Befund ist jedoch, daß sich die Stabilität der sekundären *trans*-Azoalkane **1** in weitaus stärkerem Maße über die Größe der Substituenten steuern läßt.

### Sterischer Effekt

Zur Quantitativen Analyse der sterischen Beschleunigung des thermischen Zerfalls von **1** benutzten wir Kraftfeldrech-

nungen. Wir verwendeten Allingers MM2-Kraftfeld<sup>51</sup> ergänzt für Phenylverbindungen<sup>52</sup> und fügten für die Diazen-Gruppe die Parameter von Snyder<sup>53</sup> ein. Damit errechneten wir Spannungsenthalpien von **1** (Tab. 6), wobei Azoisopropan (**1m**) als spannungsfreie Referenzsubstanz diente. Für **1k** errechnet sich danach 13 und für **1l** sogar 19 kcal/mol Spannung. Diese wird verursacht durch eine Abstoßung der geminalen Reste, die u.a. an der Aufweitung des Bindungswinkels  $R^1-C-R^2$  zu erkennen ist. Die errechnete Spannung ist jedoch deutlich niedriger als in den analogen Dimeren<sup>54</sup> **6**, in denen zusätzlich Repulsionen zwischen vicinalen Resten auftreten [z.B.  $H_2$  (**6l**) = 66 kcal/mol<sup>55</sup>].

Um die bei der Dissoziation nachlassende Spannung (Dissoziationsspannung  $D_s$ ) zu ermitteln, wurde die schon früher<sup>56</sup> berechnete Spannungsenthalpie der entstehenden Radikale **7** abgezogen (Tab. 6). Es ergibt sich  $D_s$  (**1k**) = -6.4 und  $D_s$  (**1l**) = -9.6 kcal/mol — wieder bezogen auf

Tab. 6. Zerfallsneigung sekundärer Azoalkane **1** ( $\Delta G^+ = 150^\circ\text{C}$ ) im Vergleich mit der Spannungsenthalpie ( $H_s$ ) von **1** und  $H_s$  der entsprechenden Radikale **7** nach Kraftfeldrechnung (kcal/mol)

|          | $R^1$                    | $R^2$                       | $\Delta G^+ (150^\circ\text{C})$ | $H_s (1)^a)$        | $H_s (7)$           | $D_s^{b)}$ |
|----------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|------------|
| <b>m</b> | $\text{CH}_3$            | $\text{CH}_3$               | 40.7 <sup>c)</sup>               | = 0                 | 0.3 <sup>d)</sup>   | = 0        |
| <b>k</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$ | 37.3                             | 19.4                | 3.8 <sup>d)</sup>   | -6.4       |
| <b>l</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | $t-\text{C}_6\text{H}_5$    | 35.0 <sup>e)</sup>               | 18.6                | 4.8 <sup>d)</sup>   | -9.6       |
| <b>n</b> | $\text{CH}_3$            | $\text{C}_6\text{H}_5$      | 29.0                             | .2                  | .8                  | .8         |
| <b>a</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$      | 32.7                             | -.6                 | 3.9                 | 7.8        |
| <b>f</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | 1-Naphthyl                  | 30.6                             | (4.8) <sup>f)</sup> | (9.5) <sup>f)</sup> | 13.6       |
| <b>g</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | 2-Naphthyl                  | 31.9                             | (= 0) <sup>f)</sup> | (3.9) <sup>f)</sup> | 7.2        |
| <b>h</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | 1-THN <sup>b)</sup>         | 31.1                             | 7.1                 | 7.4                 | 7.1        |
| <b>i</b> | $t-\text{C}_6\text{H}_5$ | 2-THN <sup>b)</sup>         | 32.7                             | 1.9                 | 4.9                 | 7.3        |

<sup>a)</sup> Relative Spannungsenthalpie (bezogen auf **1m**), errechnet mit einem modifizierten MM2-Kraftfeld (s. Text und exp. Teil.) — <sup>b)</sup> Relative Dissoziationsspannung (bezogen auf **1m**) [ $D_s = 2 H_s (7) - H_s (1) - 0.6$ ]. — <sup>c)</sup> Lit.<sup>50)</sup>. — <sup>d)</sup> Lit.<sup>51)</sup>. — <sup>e)</sup> Lit.<sup>52)</sup>. — <sup>f)</sup> Relative Spannungsenthalpie der Naphthyldeivate, bezogen auf  $H_s (1g) = 0$ .

**1m.** Diese Werte entsprechen also dem *thermodynamisch* wirksamen sterischen Effekt bei der Fragmentierung. Zu unterscheiden ist davon der *kinetisch* wirksame Anteil der Spannung, d.h. der Spannungsanteil, der bis zum Erreichen des Übergangszustandes nachläßt. Die aus den Meßwerten erhaltenen Differenzen der  $\Delta G^+$ -Werte ( $150^\circ\text{C}$ ) zeigen, daß diese kinetische sterische Beschleunigung nur 53% (**1k**) bzw. 59% (**1l**) von  $D_s$  ausmacht. Dies ist trendmäßig analog zur Thermolyse der Tetraalkylethane **6**, bei der ein Anteil von 79 ( $\pm 7\%$ ) von  $D_s$  den Zerfall beschleunigt<sup>54,56)</sup>. Bei den Azoalkanen ist jedoch der kinetisch wirksame Spannungsanteil kleiner, d.h. es läßt ein geringerer Teil der Spannung bis zum Übergangszustand nach, als bei der Spaltung einer C—C-Bindung. Dies verwundert nicht, wenn man bedenkt, daß die Fragmentierung der Azoalkane einen energiereichen<sup>57)</sup> und damit relativ „frühen“ Übergangszustand besitzt. Bei der Homolyse einer C—C-Bindung gleicht der Übergangszustand dagegen weitgehend den Radikalen, die Umkehrreaktion, die Knüpfung einer C—C-Bindung zwischen Radikalen, verläuft in aller Regel<sup>58)</sup> ohne Aktivierungsbarriere.

Bei den Phenyl-substituierten Azoalkanen (**1n**, **1a**,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ) bewirkt eine Vergrößerung des Alkyl-Substituenten  $R^1$  eine deutliche Verlangsamung der Fragmentierung [ $T_{\text{HWZ}} (1n, R^1 = \text{CH}_3) = 110^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{HWZ}} (1a, R^1 = t-\text{C}_6\text{H}_5) = 156^\circ\text{C}$ ]. Die Reaktion erfährt also eine *sterische Behinderung* des Zerfalls<sup>59)</sup>. Deshalb sind sämtliche 1,1'-Diarylazonepentane **1a**–**i** stabiler als 1,1'-Diphenylazoethan (**1n**). Ganz im Einklang damit ergibt sich aus der Kraftfeldrechnung eine Zunahme der Spannungsenthalpie bei der Dissoziation von **1a** ( $D_s = 7.8$  kcal/mol, Tab. 6). Anders als bei den Alkylverbindungen **1k** und **l** erhöhen die beiden *tert*-Butylgruppen in der Azoerbindung **1a** nicht deren Spannung  $H_s$  (**1a**)  $\approx H_s (1n)$ . Die geminale Repulsion zwischen Phenyl- und *tert*-Butylgruppe an dem tetraedrischen Zentrum ist gering, der Bindungswinkel  $R^1$ —C—R<sup>2</sup> ist kaum aufgeweitet. Hier zeigt sich wieder<sup>59)</sup>, wie die Scheibenform des Phenyl-

rings die geminale Abstoßung reduziert durch geringe Raumerfüllung über dem Ring.

Mit der schon früher verwendeten Erweiterung des Kraftfeldverfahrens auf Benzylradikale<sup>12)</sup> errechneten wir Struktur und Spannung einiger Aryl-substituierter Radikale **7**. Für **7a** ergibt sich danach im Vergleich zu **7n** eine um 3 kcal/mol höhere Spannung infolge der Repulsion zwischen *tert*-Butyl- und Phenylgruppe. Der Phenylring kann im Radikal nur unter Resonanzverlust seine flache Seite der *tert*-Butylgruppe zuwenden, nämlich durch Drehen des Ringes um die C—C<sub>Ph</sub>-Bindung<sup>60)</sup> aus der Ebene. Für die 1-Aryleneopentyl-Radikale (berechnet wurden **7a** und **f**–**i**) ergab sich eine koplanare Anordnung von Arylring und Radikalzentrum. Dies ist in Übereinstimmung mit ESR-spektroskopischen Befunden. Eine vermindernde Resonanz durch Verdrillen des Phenylringes aus der Ebene sollte zu einer Abnahme der Hyperfeinkopplungskonstanten (hfs) der H-Atome am Ring führen. Tatsächlich unterscheiden sich die Kopplungskonstanten zwischen **7n** und **7a** (bzw. seinem 3,5-Di-*tert*-butyl-Derivat) praktisch nicht — **7n**: hfs = 1.63 ( $\alpha$ -H), 0.49 ( $\alpha$ -H) bzw. 0.61 mT ( $p$ -H)<sup>61a)</sup> und 1-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)neopentyl: hfs = 1.635 ( $\alpha$ -H), 0.493 ( $\alpha$ -H) bzw. 0.575 mT ( $p$ -H)<sup>61b)</sup>. Die Konjugation zwischen Phenylring und Radikalzentrum ist also in den Phenylneopentyl-Radikalen nicht sterisch behindert<sup>62)</sup>. Die Struktur von **7a** verzerrt sich vornehmlich durch Aufweitung des Bindungswinkels zwischen *tert*-Butylrest und Phenylring. Bei **7f** ( $R^2 = 1\text{-Naphthyl}$ ) und **7h** ( $R^2 = \text{Tetrahydro-1-naphthyl}$ ) tritt zusätzlich eine Abstoßung mit der CH- bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 8-Position auf (*peri*-Stellung). Wegen der beschriebenen Deformation des Radikalzentrums ist diese durch einen Art „Buttressing“-Effekt recht stark. Sie erhöht die berechnete Spannung in **1f** gegenüber **1g** ( $R^2 = 2\text{-Naphthyl}$ ) um 5.5 kcal/mol. Bei den 5,6,7,8-Tetrahydronaphthyl-Verbindungen **7h** und **7i** fällt dieser Unterschied geringer aus [ $H_s (7h) - H_s (7i) = 2.6$  kcal/mol]. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in „*peri*“-Stellung wirkt im Vergleich zum aromatischen *peri*-H-Atom als das kleinere sterische Widerlager, sie besitzt eine geringere effektive Größe.

Es ist also die Scheibenform der Arylringe, die das unterschiedliche Ausmaß der Spannung in den Azoalkanen **1** und den Radikalen **7** verursacht. Sie ist verantwortlich für die Zunahme der Spannung bei der Fragmentierung. Auch bei der sterischen Behinderung wird wieder nur ein Anteil von  $D_s$  kinetisch wirksam, wiederum etwa die Hälfte (53%) des thermodynamischen Effektes.

Die hier aufgezeigte Beziehung zwischen Aktivierungsdaten und Reaktionsenthalpien [ $\Delta\Delta G^+ (150^\circ\text{C}) = 0.55 (\pm 0.05) \cdot D_s$ ] entspricht einer Evans-Polanyi-Beziehung. Sie zeigt, daß im Übergangszustand entweder nur eine Bindung gespalten wird oder beide Bindungen etwa zur Hälfte. Diese formale Beschreibung entspricht früheren Beobachtungen<sup>5,63)</sup> (vgl. Lit.<sup>57)</sup>). Die quantitative Beziehung zwischen  $\Delta G^+ (150^\circ\text{C})$  der Fragmentierung und den aus Kraftfeldrechnung zugänglichen  $D_s$ -Werten gestattet die Voraussage der thermischen Stabilität weiterer sekundärer *trans*-Azoalkane. Insbesondere kann damit nun der sterische Effekt gegen den Resonanzeffekt abgegrenzt werden.

## Resonanzeffekt

Die Resonanzstabilisierung von Benzylradikalen, abgeleitet aus der freien Aktivierungsenthalpie von C—C-Bindungen<sup>12)</sup>, beträgt  $8.5 \pm 1.4$  kcal/mol. Aus Bindungsdissoziationsenergien von C—C- und C—H-Bindungen ergeben sich Werte, die eher der oberen Grenze entsprechen<sup>49)</sup>; zwei Benzylradikale sind demnach um etwa 19 kcal/mol stabilisiert. Wie der Vergleich von Azo-1-phenylethan (**1n**) mit Azo-1-methylethan (**1m**) (Tab. 6) zeigt, wird davon nur ein Anteil  $- \Delta\Delta G^* = 11.7$  kcal/mol — kinetisch wirksam, d.h. ca. 60%, wiederum ein Beleg für den „frühen“ Übergangszustand.

Der Resonanzeffekt der Tetrahydronaphthyl-Gruppen auf die Stabilität erweist sich als sehr ähnlich dem des Phenylrings (Tab. 5). Der anellierte Cyclohexanring beeinflußt ebensowenig die Zerfallsneigung wie die Substituenten in *p*-Stellung (vgl. **1b**, **1c** und **1d**, Tab. 5). Auch für den 2-Naphthyl-Rest lassen die Resultate keine deutliche Beschleunigung des Zerfalls durch einen zusätzlichen Resonanzeffekt im Vergleich zum Phenylrest erkennen.

Anders verhält sich der 1-Naphthyl-Rest. **1f** fragmentiert schneller als **1a** [ $\Delta G^*$  (**1a**) —  $\Delta G^*$  (**1f**) = 2.1 kcal/mol], obwohl bei **1f**  $D_s$  um 6 kcal/mol höher ist. Legt man zu Grunde, daß auch hier bei der sterischen Behinderung 55% von  $D_s$  kinetisch wirksam werden, läßt sich der Resonanzanteil aus den gemessenen  $\Delta G^*$ -Werten zu 5.4 kcal/mol (= 2.1 + 0.55 · 6.0) abschätzen. Bezogen auf einen Phenylring vermindert also ein Naphthylring  $\Delta G^*$  des Zerfalls um 2.7 kcal/mol. Nimmt man an, daß auch hier wie bei Phenyl nur 60% der vollen Resonanzstabilisierung kinetisch wirksam werden, dann ergibt sich, daß die 1-Naphthyl-Gruppe gegenüber einem Phenyl-Ring ein Alkyradikal um zusätzlich 4.5 kcal/mol stabilisiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Literatur-Daten ( $3.9 \pm 1.5$  kcal/mol<sup>64)</sup>). Darin sehen wir eine weitere Bestätigung des hier angewandten Konzeptes, den sterischen Effekt mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen quantitativ zu erfassen, um ihn vom Resonanzeffekt der Substituenten zu trennen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt; die Rechenzeit wurde vom Rechenzentrum der Universität Freiburg bereitgestellt. Herrn Prof. C. Rüchardt danken wir herzlich dafür, daß er diese Arbeit ermöglichte und sie durch viele Anregungen förderte. Den Herren Dipl.-Chem. R. Gleißner und Dr. M. Schmittel danken wir für wertvolle Hinweise bei der Erstellung der BASIC-Programme und Herrn G. Wiesler sind wir dankbar für seine experimentelle Mithilfe. Ferner danken wir Herrn Dr. D. Hunkler für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. J. Wörth für die massenspektroskopischen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Geräte: IR-Spektrometer 421 und 398, Perkin-Elmer. — NMR-Spektrometer EM 390, Varian (<sup>1</sup>H-NMR); WM 250, Bruker (<sup>1</sup>H-NMR) und WP 80, Bruker (<sup>13</sup>C-NMR). — Massenspektrometer MAT 44s, Finnigan. — UV-Spektrometer DMR 21 und PMQ III, Zeiss. — Analytische Gaschromatographie: Perkin-Elmer F 20 B und F 22 B (FID) mit gepackten Stahlsäulen SE 30 1% und SE 30 15%, 2 m, Carlo Erba 4130, mit Glaskapillaren, alle mit Integratoren Hewlett-Packard 3390 A, Milton-Roy CI-10 bzw. Spectra

Physics Minigrator. — Kalorimetrie: DSC-2C, Perkin-Elmer mit Commodore CBM 8032 und Olivetti M 24.

### 1. Synthese der Ketone 5

1.1. *1-Phenyl-2,2-dimethyl-1-propanon* (**5a**)<sup>64)</sup> nach der Dubois-Methode<sup>65)</sup>: 120.5 g (1.00 mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid<sup>66)</sup> in 300 ml absol. Ether wurden unter Rühren mit 99 g (1.00 mol) Cu<sup>I</sup>Cl versetzt. Anschließend wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Stickstoff eine aus 204 g (1.3 mol) Brombenzol und 31.6 g (1.30 mol) Magnesiumspänen bereitete Grignardlösung in 350 ml absol. Ether zugetropft. Es wurde langsam erwärmt und noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde in eine 30proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung in Eiswasser gegossen, die Etherschicht abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden je dreimal mit 2 N NaOH und mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 108 g (66%), Sdp.  $43^\circ\text{C}/0.3$  Torr (Lit.<sup>64)</sup>  $98^\circ\text{C}/16$  Torr). — IR (Film): 1675 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.27 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H], 7.10—7.33 (m, *m*- + *p*-Ar-H, 3H), 7.45—7.67 (*m*, *o*-Ar-H, 2H).

1.2. *1-(4-Chlorphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon* (**5b**)<sup>67)</sup>: Wie unter 1.1 beschrieben, wurden 153.0 g (0.80 mol) 1-Brom-4-chlorbenzol in 350 ml absol. Ether mit 19.4 g (0.80 mol) Magnesiumspänen und 72.3 g (0.60 mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid<sup>70)</sup> in 350 ml absol. Ether sowie mit 79.2 g (0.80 mol) Cu<sup>I</sup>Cl umgesetzt. Ausb. 49.3 g (42%), Sdp.  $143-145^\circ\text{C}/15$  Torr (Lit.<sup>67)</sup>  $80-85^\circ\text{C}/0.2$  Torr). — IR (Film): 1675 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.26 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H], 7.09—7.65 (q-AA'BB', Ar-H, 4H).

1.3. *1-(4-tert-Butylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon* (**5d**)<sup>68)</sup>: Wie unter 1.1 beschrieben, wurden 93.0 g (1.00 mol) *tert*-Butylchlorid in 300 ml absol. Ether mit 24.3 g (1.00 mol) Magnesiumspänen und 160.0 g (0.80 mol) 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid<sup>69)</sup> in 300 ml absol. Ether sowie mit 99.0 g (1.00 mol) Cu<sup>I</sup>Cl umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1 beschrieben, das Keton fiel jedoch beim Abdampfen des Lösungsmittels teils ölig, teils kristallin an. Es wurde aus Ether umkristallisiert. Ausb. 134 g (73%), Schmp.  $43^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>68)</sup>  $31-32^\circ\text{C}$ ). — IR (Film): 1665 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.30 [s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H], 7.12—7.63 (q-AA'BB', Ar-H, 4H).

1.4. *2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanon* (**5f**)<sup>70)</sup>: Wie unter 1.1 beschrieben, wurden 207.0 g (1.00 mol) 1-Naphthylbromid in 400 ml absol. THF mit 24.3 g (1.00 mol) Magnesiumspänen und mit 96.4 g (0.80 mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid<sup>66)</sup> in 300 ml absol. THF sowie mit 99.0 g (1.00 mol) Cu<sup>I</sup>Cl umgesetzt. Das Produkt fiel beim Destillieren im Kühler fest an. Ausb. 116 g (55%), Sdp.  $114^\circ\text{C}/0.2$  Torr, Schmp.  $75^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>70)</sup>  $76-77^\circ\text{C}$ ). — IR (CCl<sub>4</sub>): 1688 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.23 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.03—7.44 (m, Ar-H, 7H).

1.5. *1-Cyclohexyl-2,2-dimethyl-1-propanon* (**5k**)<sup>71)</sup>: Wie unter 1.1 beschrieben, wurden 38.0 g (0.25 mol) Cyclohexylbromid in 150 ml absol. Ether mit 6.0 g (0.25 mol) Magnesiumspänen und mit 22.3 g (0.20 mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid<sup>66)</sup> in 100 ml absol. Ether sowie mit 25.0 g (0.25 mol) Cu<sup>I</sup>Cl umgesetzt. Ausb. 10.5 g (32%), Sdp.  $111^\circ\text{C}/25$  Torr (Lit.<sup>71)</sup>  $99-100^\circ\text{C}/20$  Torr). — IR (Film): 1692 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.07 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.00—1.88 (m, 10H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.50—2.87 (m, 1H, CHCO).

1.6. *1-(4-Biphenylyl)-2,2-dimethyl-1-propanon* (**5e**)<sup>72)</sup>: Zu einer Mischung von 231.0 g (1.50 mol) Biphenyl und 150.0 g (1.15 mol) wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 500 ml absol. Petrolether und 100 ml absol. 1,2-Dichlorethan wurden unter Rühren und Eiskühlung 90.5 g (0.75

mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid<sup>66)</sup>, gelöst in 120 ml absol. Petrolether, getropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches nie über 5°C an. Nach einer weiteren h wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde auf Eiswasser gegossen und ausgefallenes Al(OH)<sub>3</sub> mit konz. HCl in Lösung gebracht. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je zweimal mit konz. HCl und Wasser gewaschen und dann mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Lösungsmittel und überschüssiges Biphenyl wurden abdestilliert (80–95°C/0.06 Torr). Das zurückbleibende Produkt wurde in Petrolether gelöst und bei –20°C auskristallisiert. Es wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 61 g (34%), Schmp. 98–99°C (Lit.<sup>72)</sup> 92°C). – IR (KBr): 1660 cm<sup>–1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.33 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H], 7.13–7.80 (m, Ar-H, 9H).

1.7. 2,2-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-1-propanon (5g)<sup>73,74)</sup>: 140 g (1.04 mol) AlCl<sub>3</sub> wurden in 280 ml absol. Nitrobenzol unter Kühlung gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 128 g (1.00 mol) Naphthalin und 111 g (1.04 mol) Isobutyrylchlorid<sup>66)</sup> in 620 ml Nitrobenzol innerhalb von 40 min so getropft, daß die Temperatur 20°C nie überstieg. Es wurde noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eis gegossen und ausgefallenes Al(OH)<sub>3</sub> mit konz. HCl in Lösung gebracht. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit konz. HCl, einmal mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Ether wurde im Rotationsverdampfer entfernt, Nitrobenzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. an 2-Methyl-1-(2-naphthyl)-1-propanon: 135 g (68%), Sdp. 125°C/0.5 Torr (Lit.<sup>75)</sup> 180–181°C/18 Torr). – IR (Film): 1785 cm<sup>–1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.18 (d, 6H, CH<sub>3</sub>, J = 6.3 Hz), 3.53 [hept, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.10–8.33 (m, 7H, Ar-H).

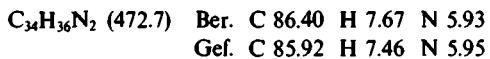
220.0 g (1.11 mol) 2-Methyl-1-(2-naphthyl)-1-propanon und 44 g (1.11 mol) NaNH<sub>2</sub> in 600 ml absol. Benzol wurden 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurden langsam 157.6 g (1.11 mol) CH<sub>3</sub>I zugetropft, die Temp. wurde dabei mit einem Eisbad unter 20°C gehalten. Nach beendetem Zugabe wurde noch 1 h bei Raumtemp. und 3 h unter Rückfluß gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch durch ausgefallenes NaI gelb färbte. Es wurde mit 2 n HCl hydrolysiert, die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde noch fünfmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende braune Öl in Methanol aufgenommen, woraus 5g bei –10°C auskristallisierte. Insgesamt wurde noch dreimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 151 g (64%), Schmp. 58°C (Lit.<sup>73)</sup> 59°C). – IR (CCl<sub>4</sub>): 1680 cm<sup>–1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.40 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.13–8.20 (m, 7H, Ar-H).

## 2. Synthese der Ketazine 2

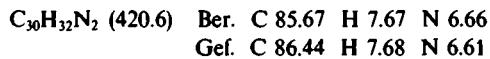
Pivalophenonazin (2a)<sup>18)</sup>, 4-Chlorpivalophenonazin (2b)<sup>67)</sup>, 4-Methoxy pivalophenonazin (2c)<sup>67)</sup> und 4-*tert*-Butylpivalophenonazin (2d)<sup>67)</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Alle Versuche, 2f und 2k ganz analog (vgl. 2e) aus den Ketonen 5f und 5k mit Hydrazinhydrat zu synthetisieren, mißlangen. Auch nach 72 h Reaktionsdauer wurden die Ketone quantitativ zurück erhalten.

2.1. 4-Phenylpivalophenonazin (2e): Eine Lösung von 16.80 g (0.07 mol) 4-Phenylpivalophenon (5e) und 6.25 g (0.13 mol) 100proz. Hydrazinhydrat in 300 ml absol. Ethanol wurde mit 2 ml absol. Eisessig versetzt und 48 h unter Rückfluß gekocht. Die Re-

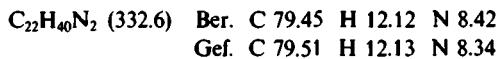
aktion wurde IR-spektroskopisch an der Abnahme der C=O-Bande verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde auf Raumtemp. abgekühlt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der dabei anfallende kristalline Brei wurde mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 11.6 g (70%), Schmp. 167 bis 168°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.90 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.83–7.53 (m, 18H, Ar-H).



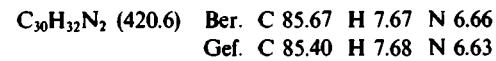
2.2. 2,2-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-1-propanonazin (2g): 52.70 g (0.250 mol) 5g wurden, wie unter 2.1. beschrieben, in 400 ml absol. Ethanol gelöst und mit 6.25 g (0.125 mol) 100proz. Hydrazinhydrat und 7 ml absol. Eisessig 24 h umgesetzt. Das Produkt fiel während der Reaktion kristallin aus, es wurde noch zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 42 g (80%), Schmp. 154°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.86 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.16–7.93 (m, 14H, Ar-H).



2.3. 1-Cyclohexyl-2,2-dimethyl-1-propanonazin (2k) nach einer Variante<sup>7)</sup> der Kauffmann-Synthese<sup>30)</sup>: In einem 1-l-Dreihalskolben wurden zu 136 ml *tert*-Butyllithium (15proz. in *n*-Pentan, 0.20 mol) unter N<sub>2</sub> zwischen –10 und 0°C 25 g (0.20 mol) Cyclohexancarbonitril getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde erneut auf –10°C abgekühlt und 1.0 g (0.010 mol) Cu<sup>i</sup>Cl sowie 100 ml frisch absol. THF zugegeben. Dabei stieg die Temp. nur geringfügig an. Nach 1 h konnte ein schwarzer Niederschlag, vermutlich elementares Kupfer, beobachtet werden. Es wurde über Nacht bei schwachem N<sub>2</sub>-Strom gerührt. Danach wurde mit einer Eis/Natriumchloridmischung gekühlt und Sauerstoff über das Reaktionsgemisch geleitet, wobei sich dieses durch entstehendes CuO dunkelbraun färbte. Nach 2 h stieg die Temp. auch durch Anwendung eines stärkeren O<sub>2</sub>-Stroms nicht mehr an. Es wurde mit 400 ml Eiswasser hydrolysiert, entstandenes CuO mit etwas konz. HCl in Lösung gebracht, die blaue wäßrige Phase fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der feste Rückstand dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 15.9 g (48%), Schmp. 164–165°C (Lit.<sup>31)</sup> 161°C). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.04–1.21 + 1.33–1.47 (m, –CH<sub>2</sub>–, 20H), 2.13–2.40 (m, CHC=N, 2H), 1.59 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H].



2.4. 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanonazin (2f): Wie unter 2.3. beschrieben, wurde durch Umsetzung von 0.10 mol 1-Naphthylmagnesiumbromid (aus 20.6 g, 0.10 mol, 1-Naphthylbromid und 2.4 g, 0.1 mol, Magnesiumspänen) in 60 ml absol. Ether mit 8.3 g (0.10 mol) Pivalonitril bei Temperaturen <20°C umgesetzt und anschließend oxidiert. Zur Aufarbeitung wurden 80 ml Benzol zugegeben und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende Öl mit Methanol versetzt, worauf das Ketazin auskristallisierte. Es wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 9.6 g (45%), Schmp. 171°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.69 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H], 6.69–7.80 (m, Ar-H, 14H).



### 3. Synthese der 1,1'-Dichlorazoalkane 3

Bei der Chlorierung der Ketazine **2c** und **2g** konnten keine 1,1'-Dichlorazoalkane isoliert werden (s. a. <sup>18,23</sup>).

#### 3.1. Bis(1-chlor-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)diazen (3a)<sup>23</sup>

**D,L-3a:** 5.0 g (16 mmol) **2a** wurden in einem sorgfältig gegen Licht und Feuchtigkeit geschützten Reaktionskolben in 200 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschließend wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  10 ml (90 mmol) Chlor nach Trocknen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von einer kalibrierten Kühlfaile in die Ketazinlösung umkondensiert. Es wurde 3 h bei  $-70^\circ\text{C}$ , dann 3 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und überschüssiges Chlor sowie Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde bei Raumtemp. in absol. *n*-Hexan gelöst und durch Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  kristallin ausgefällt. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Ausb. 4.8 g (82%). Schmp.  $121^\circ\text{C}$  (Zers.) (Lit. <sup>23</sup>  $122^\circ\text{C}$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.15$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 6.3 – 7.13 (m, Ar-H, 10H).

**meso-3a:** In einer ansonsten gleichartigen Umsetzung wurden 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  und 6 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Bei gleicher Aufarbeitung wurde die *meso*-Form isoliert, die ebenfalls nicht weiter gereinigt wurde. Ausb. 5.6 g (95%). Schmp.  $161^\circ\text{C}$  (Zers.). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.96$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 7.05 – 7.30 (m, *m*- + *p*-Ar-H, 6H), 7.53 – 7.73 (m, *o*-Ar-H, 4H).

**3.2. meso- und D,L-Bis(1-chlor-1-(4-chlorphenyl)-2,2-dimethylpropyl)diazen (3b):** 20.0 g (51 mmol) **2b** in 250 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden, wie für **3a** beschrieben, mit 10.0 g (140 mmol) Chlor während 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  und anschließend 12 h bei  $-40^\circ\text{C}$  umgesetzt. Ausb. 22.3 g (94%). Schmp.  $168$  –  $169^\circ\text{C}$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 1.61$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.96$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 70%] + 1.16 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 30%]: 18H, 6.90 – 7.73 (Ar-H): 8H. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes deutet auf das Vorliegen zweier Diastereomeren (ca. 1:1) hin. Durch Umkristallisieren einer Probe aus *n*-Hexan ergab sich ein Verhältnis von 3:1. Eine Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurde nicht getroffen.

**3.3. D,L-Bis(1-(4-tert-butylphenyl)-1-chlor-2,2-dimethylpropyl)diazen (3d):** 15.0 g (35 mmol) **2d** in 300 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden, wie für **3a** beschrieben, mit 10.0 g (140 mmol) Chlor während 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  und anschließend 48 h bei  $-45^\circ\text{C}$  umgesetzt. Ausb. 16.3 g (91%) (Lit. <sup>18</sup> *meso-3d* 55%). Schmp.  $180^\circ\text{C}$  (Zers.) (Lit. <sup>18</sup> *meso-3d*  $130^\circ\text{C}$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.96$  [s,  $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 1.28 [s, Ar-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 18H], 7.07 – 7.70 [ $\text{q-AA'BB'}$ , Ar-H, 8H].

### 4. Synthese der Azoalkane **1** (Methode A)

#### 4.1. Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)diazen (1a)<sup>23</sup>

**D,L-1a:** Zu 0.48 g (12 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ml absol. Ether wurden unter Röhren und Eiskühlung 3.8 g (10 mmol) **D,L-3a**, gelöst in 100 ml absol. Ether, getropft. Nach beendeter Zugabe wurde langsam erwärmt und noch 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  wurde mit einer ebenfalls eisgekühlten gesättigten Kaliumnatriumtartratlösung in Wasser vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Schicht dreimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der Ether wurde im Rotationsverdampfer entzerrt, das Rohprodukt zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (42%) (Lit. <sup>23</sup> 61%). Schmp.  $156^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>23</sup>  $155.5$  –  $156^\circ\text{C}$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.30$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.00$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 4.01 (s, Ar-CH, 2H), 6.99 (s, Ar-H, 10H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.2 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 27.34$  [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.31 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 90.73 [ $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ], 126.50 (C<sub>p</sub>), 127.37 (C<sub>m</sub>), 129.16 (C<sub>o</sub>), 139.71 (C<sub>i</sub>). – MS (Cl, NH<sub>3</sub>):  $m/z$  (%) = 325 (4), 324 (30), 323 (M + 1, 100), 322 (10), 267 (2), 164 (1), 147 (1).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69  
Gef. C 81.49 H 9.35 N 8.61

**meso-1a:** 5.0 g (13 mmol) **meso-3a** in 100 ml absol. Ether wurden, wie für **D,L-3a** beschrieben, mit 1.3 g (33 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ml absol. Ether reduziert. Zur Reinigung wurde ebenfalls zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (56%), Schmp.  $131^\circ\text{C}$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.24$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.70$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 4.07 (s, Ar-CH, 2H), 7.07 – 7.33 (m, Ar-H, 10H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.2 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 27.00$  [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.79 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 91.09 [ $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ], 126.77 (C<sub>p</sub>), 127.55 (C<sub>m</sub>), 129.29 (C<sub>o</sub>), 139.64 (C<sub>i</sub>). – MS (Cl, NH<sub>3</sub>):  $m/z$  (%) = 325 (3), 324 (32), 323 (M + 1, 100), 322 (3), 268 (2), 267 (10), 164 (1).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69  
Gef. C 81.59 H 9.50 N 8.73

**4.2. Bis(1-(4-chlorphenyl)-2,2-dimethylpropyl)diazen (meso- und D,L-1b)<sup>18</sup>:** 15.0 g (33 mmol) **3b**, D,L- + *meso*-Gemisch (s. oben), wurden, wie unter 4.1. beschrieben, mit 5.0 g (125 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml absol. Ether reduziert. Gesamtausb. 4.2 g (33%). Durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol wurden aus dem Rohprodukt beide Diastereomere isoliert.

**D,L-1b:** Ausb. 0.60 g (4.7%), Schmp.  $168^\circ\text{C}$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.17$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.77$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 3.99 (s, Ar-CH, 2H), 7.23 (s, Ar-H, 8H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.2 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 28.86$  [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.81 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 90.42 [ $\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 127.87 (C<sub>m</sub>), 130.45 (C<sub>o</sub>), 132.7 (C<sub>p</sub>), 137.88 (C<sub>i</sub>). – MS (Cl, CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 392 (M + 1, 5), 391 (12), 363 (3), 335 (5), 209 (5), 195 (4), 181 (100), 162 (5), 153 (12), 147 (6), 139 (5), 113 (2), 85 (10); oberhalb von  $m/z = 139$  (mit Ausnahme von 147) ergab sich das typische Cl-Isotopenverteilungsmuster.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (391.4) Ber. C 67.51 H 7.21 Cl 18.12 N 7.51  
Gef. C 67.58 H 7.03 Cl 18.08 N 7.59

**meso-1b:** Ausb. 3.6 g (28%), Schmp.  $131^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>18</sup>  $131^\circ\text{C}$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.23$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.94$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 3.99 (s, Ar-CH, 2H), 6.77 – 7.08 (q-AA'BB', Ar-H, 8H).

**4.3. D,L-Bis(1-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylpropyl)diazen (D,L-1d):** 16.0 g (32 mmol) **D,L-3d** in 200 ml absol. Ether wurden, wie unter 4.1. beschrieben, mit 4.0 g (96 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml absol. Ether reduziert. Zur Reinigung wurde dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (43%) (Lit. <sup>18</sup> *meso-1d*: 49%), Schmp.  $185^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>18</sup> *meso-1d*: 169 – 171°C). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 361 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.29$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.76$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H], 1.03 [s, Ar-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 18H], 4.03 (s, Ar-CH, 2H), 7.04 (s, Ar-H, 8H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.2 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 27.09$  [ $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.44 [Ar-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 34.44 [ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.78 [Ar-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 90.75 [ $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ], 124.30 (C<sub>m</sub>), 128.85 (C<sub>o</sub>), 136.56 (C<sub>i</sub>), 149.38 (C<sub>p</sub>). – MS (Cl, CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 435 (M + 1, 14), 351 (2), 203 (100), 189 (17), 175 (6), 161 (9), 147 (10), 133 (5), 119 (5), 85 (9), 71 (4).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2$  (434.7) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.44  
Gef. C 82.62 H 10.73 N 6.28

### 5. Darstellung der Azoalkane **1** (Methode C)

**5.1. meso- und D,L-Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)diazen (meso- und D,L-1a):** 17.6 g (55 mmol) **2a** wurden in 350 ml Ethanol/Eisesig (10:1) 24 h bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm  $\text{H}_2$  über 600 mg  $\text{PtO}_2$  hydriert.

Nach Abfiltrieren und Einengen wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol die Diastereomeren getrennt. D,L-1a: Ausb. 6.0 g (34%). — meso-1a: Ausb. 7.7 g (43%). Physikalische Daten s. 4.1.

**5.2. meso-Bis[1-(4-methoxyphenyl)-2,2-dimethylpropyl]diazabenzo[1c]**: 2.0 g (5.0 mmol) 2c wurden in 100 ml absol. Methanol/Eisessig (1:1) 24 h bei 50°C und 20 atm H<sub>2</sub> über 200 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Abfiltrieren und Einengen fiel die Azoverbindung kristallin an. Sie wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (30%), Schmp. 144°C. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 357 nm (log ε 1.15). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.76 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H], 3.66 (s, OCH<sub>3</sub>, 6H), 3.93 (s, Ar-CH, 2H), 6.51–7.20 (q, AA'BB', Ar-H, 8H). — MS (Cl, CH<sub>4</sub>): m/z (%) = 384 (4), 383 (M + 1, 12), 325 (2), 178 (16), 177 (100).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (382.5) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32  
Gef. C 75.05 H 9.28 N 7.27

**5.3. meso- und D,L-Bis[1-(4-biphenylyl)-2,2-dimethylpropyl]diazabenzo[1e]**: 5.0 g (10 mmol) 2e wurden in 250 ml absol. Eisessig/Essigester (1:10) 24 h bei 50°C und 1 atm H<sub>2</sub> über 300 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt chromatographisch (Kieselgel, Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) gereinigt. Durch fraktionierte Kristallisation, zuerst aus Petrolether, dann aus Ethanol, wurden erhalten: meso-1e, Ausb. 2.1 g (44%), Schmp. 202°C. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 357 nm (log ε 1.54). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.86 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H], 4.25 (s, Ar-CH, 2H), 7.24–7.69 (m, Ar-H, 18H). — MS (Cl, NH<sub>3</sub>): m/z (%) = 476 (25), 475 (M + 1, 63), 265 (25), 223 (16), 182 (16), 135 (100), 123 (73), 110 (16), 79 (44).

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> (474.7) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90  
Gef. C 85.92 H 8.09 N 6.16

**1e, D,L-meso-Gemisch (1:1.5)**: Ausb. 1.5 g (31%). — D,L-1e: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.06 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.20 (s, 2H, Ar-CH), 7.24–7.69 (m, 18H, Ar-H).

**5.4. meso-Bis[2,2-dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl]diazabenzo[1f]**: 2.0 g (4.8 mmol) 2f wurden in 100 ml Eisessig/Methanol (1:1) während 24 h mit 20 atm H<sub>2</sub> bei 50°C über 200 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Das nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen zurückgebliebene Öl wurde durch Mitteldruckchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (30%), Schmp. 203°C (Zers.). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 361 nm (log ε 1.65). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.75 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.17 (s, 2H, Ar-CH), 7.16–8.00 (m, 14H, Ar-H). — MS (Cl, NH<sub>3</sub>): m/z (%) = 427 (13), 425 (7), 424 (39), 423 (M + 1, 100), 422 (8), 367 (8), 214 (9), 212 (6).

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> (422.6) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63  
Gef. C 85.40 H 7.68 N 6.63

**5.5. meso-Bis[2,2-dimethyl-1-(2-naphthyl)propyl]diazabenzo[1g]**: 20 g (47 mmol) 2g wurden in 200 ml Essigester/Eisessig (10:1) 24 h bei 50°C mit 1 atm H<sub>2</sub> über 500 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 30:1). Es wurde noch dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 9.5 g (48%), Schmp. 209–210°C (Zers.). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 350 nm (log ε 2.6). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.83 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.40 (s, 2H, Ar-CH), 7.41–7.92 (m, 14H, Ar-H). — MS (DCI, CH<sub>4</sub>): m/z (%) = 424 (2), 423 (M + 1, 8), 367 (9), 199 (8), 198 (19), 197 (100).

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> (422.6) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63  
Gef. C 85.30 H 7.61 N 6.65

**5.6. D,L- und meso-Bis[2,2-dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)propyl]diazabenzo[1h]**: 0.70 g (1.6 mmol) 2f wurden in 150 ml Cyclohexan/Eisessig (10:1) 24 h bei 100°C und 150 atm H<sub>2</sub> über 100 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft, wobei das Produkt kristallin ausfiel. Es handelte sich dabei um ein 1:1-Gemisch der beiden Distereomeren; das Verhältnis änderte sich beim Umkristallisieren aus Methanol nicht. Ausb. 450 mg (67%), Schmp. 145°C. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 361 nm (log ε 1.22). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.73 + 0.95 [jeweils s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.42–1.86 (m, 4H, 6-, 7-H), 2.50–2.81 (m, 4H, 5-, 8-H), 6.83–7.56 (m, 6H, Ar-H). — MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 433 (8), 432 (25), 431 (M + 1, 11), 430 (4), 203 (5), 202 (19), 201 (100), 200 (12), 71 (6).

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub> (430.7) Ber. C 83.67 H 9.83 N 6.50  
Gef. C 83.47 H 10.12 N 6.58

**5.7. meso-Bis[2,2-dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)propyl]diazabenzo[1i]**: 10 g (24 mmol) 2g wurden in 150 ml Ethanol/Eisessig (10:1) 48 h bei 100°C und 20 atm H<sub>2</sub> über 500 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt wurde in CCl<sub>4</sub> aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Einengen wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 7.9 g (77%), Schmp. 175°C (Zers.). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 354 nm (log ε 0.88). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.81 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.71–1.87 (m, 4H, 6-, 7-H), 2.64–2.84 (m, 4H, 5-, 8-H), 4.10 (s, 2H, Ar-CH), 6.73–7.28 (m, 6H, Ar-H). — MS (DCI, CH<sub>4</sub>): m/z (%) = 433 (17), 432 (35), 431 (M + 1, 100), 216 (5), 202 (15), 201 (80).

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub> (430.7) Ber. C 83.67 H 9.83 N 6.50  
Gef. C 83.40 H 9.85 N 6.54

**5.8. D,L-Bis[1-cyclohexyl-2,2-dimethylpropyl]diazabenzo[1k]**: 12 g (36 mmol) 2k wurden in 200 ml absol. Cyclohexan/Eisessig (10:1) 24 h bei 150°C und 150 atm H<sub>2</sub> über 550 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/CCl<sub>4</sub> 1:1) und die so erhaltene Azoverbindung noch zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 6.1 g (51%), Schmp. 153°C. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  = 373 nm (log ε 1.15). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.86–1.32 (m, 28H), davon bei 1.04 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.39–1.52 (d, 2H), 1.53–1.76 (m, 6H), 1.85–1.99 (t, 2H, C<sub>1</sub>-H), 2.07–2.88 (d, 2H), 2.75 (s, 2H, CHN = N). — <sup>13</sup>C-NMR (20.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 26.36 (C<sub>p</sub>), 27.07 (C<sub>m</sub>), 28.27 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.31 (C<sub>o</sub>), 33.82 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.73 (C<sub>i</sub>), 91.15 (d, C<sub>x</sub>). — MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 337 (4), 336 (37), 335 (M + 1, 100), 334 (18), 333 (4), 280 (1), 279 (6), 278 (1), 277 (2), 153 (4), 97 (6), 83 (1).

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub> (334.6) Ber. C 78.97 H 12.65 N 8.37  
Gef. C 79.35 H 12.90 N 8.35

#### 6. Photolyse von Kristallen einiger Azoverbindungen 1

Proben von ca. 0.01–0.02 g kristalliner Diazene meso-1a–g und i sowie D,L-1a, b, d und k wurden mit Licht der Wellenlänge ca. 350 nm so lange bestrahlt, bis die Kristalle zerflossen. Das Produkt wurde in Aceton aufgenommen und gaschromatographisch die relative Ausbeute an 6 bestimmt (Resultate s. Tab. 4).

#### 7. Thermolyse der Azoverbindungen 1

**Kinetische Messungen:** 4–5 mg einer Mischung von 1 mit 9,10-Dihydroanthracen (DHA) wurden in einer Presse tabletiiert, in selbstgefertigte Hochtemperaturpfännchen<sup>41</sup> aus gehärtetem Werkzeugstahl mit eingelegtem Aluminiumpfännchen<sup>42</sup> gegeben und mit einer eingelegten Silberdichtung druckdicht verschraubt. Bei der Messung befand sich im Referenzpfännchen die gleiche Menge DHA. Die Temperaturskala des Kalorimeters wurde über die Be-

stimmung des Schmelzpunktes von Benzoësäure (122.1 °C) und Zink (419.6 °C) geeicht. Die Aufheizrate betrug 5 °C/min, die Empfindlichkeit 0.5 mcal/s und der Meßbereich 350–500 K. Alle vom DSC-Gerät über das Interface am Rechner ankommenden Meßwerte (ca. 15 je s) wurden innerhalb eines vorgewählten Temperaturintervalls (meist 0.5 K) gemittelt und der Mittelwert abgespeichert. Typische Meßkurven sind in Abb. 1, die Auswertermethode in Abb. 2 und 3 dargestellt. Die Resultate der Messungen sind in Tab. 5 aufgelistet.

**Produktanalysen:** Proben (0.1 ml) von einer 0.1–0.5 M Lösung von 1a–k in n-Nonan oder tert-Butylbenzol wurden in Ampullen unter N<sub>2</sub> eingeschmolzen und ca. 10 Halbwertszeiten lang im Ölthermostaten auf 120–150 °C erhitzt. Danach wurde mit der Methode des internen Standards die Ausbeute an 6 gaschromatographisch bestimmt. Die Ausbeute betrug bei meso- und D,L-1a 78–80% und bei 1b–i über 95%. Bei der Thermolyse von 1k konnte kein Dimeres 6k nachgewiesen werden.

#### 8. Kraftfeldrechnungen

Die Berechnungen wurden durchgeführt mit dem Rechenprogramm MM2<sup>76)</sup> auf der Rechenanlage SPERRY 1100/81. Zur Struktureingabe, Steuerung der Rechenläufe, Analyse der Resultate und graphischen Darstellung der Strukturen (Plotprogramm SCHAKAL<sup>77)</sup>) wurde das Dialogprogramm PIT (Plot, Input und Transformation)<sup>78)</sup> benutzt. Die im Programm enthaltenen Kraftkonstanten<sup>51)</sup> wurden ergänzt mit denen zur Berechnung von Alkylbenzolen<sup>52)</sup> und Azoalkanen<sup>53)</sup> sowie durch folgende Parameter zur Berechnung von Radikalen (C<sup>•</sup> = radikalisches C-Atom, C(Ph) = aromatisches C-Atom). Torsionsparameter: X–C(sp<sup>3</sup>)–C<sup>•</sup>–Y V1 = V2 = 0, V3 = 0.5 (X = Y = C), 0.25 (X = C, Y = H) und (X = H, Y = C), 0.14 (X = Y = H); C(Ph)–C(Ph)–C<sup>•</sup>–Y: V1 = 0, V2 = 3.4, V3 = 0.5 (Y = C), 0.25 (Y = H), X–Y–Z–C<sup>•</sup>≡X–Y–Z–C(sp<sup>3</sup>). – Winkelparameter: X–C<sup>•</sup>–Y Θ<sub>0</sub> = 120°, k = 0.45 (X = Y = C), 0.36 (X = H, Y = C), 0.32 (X = Y = H), X–Y–C<sup>•</sup>≡X–Y–C(sp<sup>3</sup>); out-of-plane-Winkel an C<sup>•</sup> k<sub>out</sub> = 0.15. – Bindungsparameter: C<sup>•</sup>–C(sp<sup>3</sup>) l<sub>0</sub> = 1.492, k<sub>0</sub> = 4.6; C<sup>•</sup>–C(Ph) l<sub>0</sub> = 1.45, k<sub>0</sub> = 7; C<sup>•</sup>–H l<sub>0</sub> = 1.1, k<sub>0</sub> = 4.8. – Energieparameter: (E normal, E spannungsfrei) = 13.2, 13.2 [C<sup>•</sup>–C(sp<sup>3</sup>)], 0.9, 2.4 [C<sup>•</sup>–C(Ph)], 11.15, 12.15 (C<sup>•</sup>–H) (Bindungskräfte); –1.51, –2.355 [Methyl–C(sp<sup>3</sup>) an C<sup>•</sup>], 0.078, 0.405 [Iso-C(sp<sup>3</sup>) an C<sup>•</sup>], –0.707, –0.3 [neo-C(sp<sup>3</sup>) an C<sup>•</sup>] (Verzweigungsinkrakturen).

Die Berechnung der Spannungsenthalpie folgte nicht der Konvention des Programms MM2, d.h. mit einem für alle Moleküle gleichen additiven Beitrag der Translations- und Rotationsenergie, sondern nach dem einfacheren Gruppeninkrementenformalismus<sup>79)</sup>. Diese Gruppeninkrakturen wurden in die im Programm verwendeten Inkramente für Bindungen und Verzweigungen umgerechnet und sind für die Radikale oben angegeben.

**Resultate:** Für alle berechneten trans-Azoalkane (meso-1a, f–n) ergab sich die gleiche Vorzugskonformation mit fast eclipsischer Stellung von N=N- und C–H-Bindung (Projektion entlang der C–N-Bindung). Die C–C–C-Bindungswinkel zwischen den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in 1 und 7 waren teilweise aufgeweitet (abhängig von Form und Größe der Substituenten): R<sup>1</sup>–C–R<sup>2</sup> [°] = Bis(1-Methylethyl)diazin 110.8, 1a 114.7, 1f–i 114.3–116.5, 1k 119.0, II 122.2, 1n 111.7; 2-Propyl-Radikal 120.4, 7a 129.0, 7f–i 128.8–130.1, 7k 125.5, 7l 129.6 und 7n 125.1. Die errechneten Spannungsenthalpien finden sich in Tab. 6.

#### CAS-Registry-Nummern

(D,L)-1a: 107557-72-2 / (meso)-1a: 107557-73-3 / (D,L)-1b: 107557-74-4 / (meso)-1b: 107557-75-5 / (meso)-1c: 107557-77-7 / (D,L)-1d: 107557-76-6 / (meso)-1d: 107557-80-2 / (D,L)-1e: 107557-79-9 / (me-

so)-1e: 107557-78-8 / (meso)-1f: 107574-58-3 / (meso)-1g: 107557-81-3 / (D,L)-1h: 107557-82-4 / (meso)-1h: 107557-83-5 / (meso)-1i: 107557-84-6 / (D,L)-1k: 107557-85-7 / (meso)-1n: 4613-11-0 / 2a: 55043-67-9 / 2b: 54953-06-9 / 2c: 19839-01-1 / 2d: 19839-00-0 / 2e: 107557-65-3 / 2f: 107557-68-6 / 2g: 107557-66-4 / 2k: 107557-67-5 / (D,L)-3a: 107655-45-8 / (meso)-3a: 107655-46-9 / (D,L)-3b: 107557-70-0 / (meso)-3b: 107557-69-7 / (D,L)-3d: 107557-71-1 / 5a: 938-16-9 / 5b: 30314-42-2 / 5d: 22583-66-0 / 5e: 34546-86-6 / 5f: 25540-73-2 / 5g: 7270-99-7 / 5k: 15963-60-7 / (D,L)-6a: 68525-39-3 / (meso)-6a: 62678-51-7 / (D,L)-6b: 68525-42-8 / (meso)-6b: 68525-41-7 / (D,L)-6c: 86439-86-3 / (meso)-6c: 86439-85-2 / (D,L)-6d: 86439-84-1 / (meso)-6d: 86439-83-0 / (D,L)-6e: 107557-86-8 / (meso)-6e: 107557-87-9 / (D,L)-6f: 107557-88-0 / (meso)-6f: 107557-89-1 / (D,L)-6g: 107557-90-4 / (meso)-6g: 107557-91-5 / (D,L)-6i: 107557-92-6 / (meso)-6i: 107557-93-7 / (D,L)-6k: 65149-85-1 / (meso)-6k: 65149-86-2 / 7a: 68525-40-6 / 7f: 107557-94-8 / 7g: 107557-95-9 / 7h: 107557-96-0 / 7i: 107557-97-1 / 7k: 86439-89-6 / 7l: 41770-95-0 / 7m: 2025-55-0 / 7n: 2348-51-8 / t-BuCOCl: 3282-30-2 / PhBr: 108-86-1 / 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl: 106-39-8 / t-BuCl: 507-20-0 / 4-t-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl: 1710-98-1 / PhPh: 92-52-4 / i-BuCl: 79-30-1 / 1-Naphthylbromid: 90-11-9 / Cyclohexylbromid: 108-85-0 / Naphthalin: 91-20-3 / Cyclohexancarbonitril: 766-05-2 / 2-Methyl-1-(2-naphthyl)-1-propanon: 107574-57-2

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung: H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **79** (1984) 149.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation A. Peyman, Univ. Freiburg 1986.

<sup>3)</sup> G. Koga, N. Koga, J.-P. Anselme in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy-group* (S. Patai, Ed.), S. 861, J. Wiley & Sons, London 1975.

<sup>4)</sup> T. König in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Ed.), Bd. I, S. 113, J. Wiley, New York 1973.

<sup>5)</sup> P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99.

<sup>6)</sup> C. Rüchardt, *Mechanismen radikalischer Reaktionen, Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.

<sup>7)</sup> W. Bernlöhr, M. A. Flamm-ter Meer, J. H. Kaiser, M. Schmittel, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1911.

<sup>8)</sup> <sup>a)</sup> W. Duismann, H. Hertel, J. Meister, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1820. – <sup>b)</sup> W. Duismann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1083.

<sup>9)</sup> M. Bruch, Y. M. Jun, A. E. Luedtke, M. Schneider, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.* **51** (1968) 2969.

<sup>10)</sup> O. Nuyken, J. Gerum, R. Steinhausen, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 1497.

<sup>11)</sup> J. J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard, M. J. Bourgeois, *Thermochim. Acta* **30** (1979) 103.

<sup>12)</sup> G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1748.

<sup>13)</sup> E. Koch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 225.

<sup>14)</sup> J. J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard, *Comp. Chem.* **3** (1979) 95.

<sup>15)</sup> K. W. Hoffmann, K. Kretschmar, C. Köster, *Thermochim. Acta* **94** (1985) 205. – Wir danken den Herren Dr. K. W. Hoffmann und Dr. K. Kretschmar, Fa. Siemens AG, Erlangen, für eine Demonstration ihres Programms.

<sup>16)</sup> G. Kratt, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1981.

<sup>17)</sup> M. Schmittel, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1985.

<sup>18)</sup> K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, M. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnerring, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1787.

<sup>19)</sup> <sup>a)</sup> J. W. Timberlake, J. C. Stowell in Lit.<sup>3)</sup>, S. 69. – <sup>b)</sup> K. Makkenzie, S. 329.

<sup>20)</sup> W. Duismann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1348.

<sup>21)</sup> S. Goldschmidt, B. Acksteiner, *Liebigs Ann. Chem.* **618** (1958) 173.

<sup>22)</sup> P. L. Grizzle, D. W. Miller, S. E. Scheppelle, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1902.

<sup>23)</sup> D. S. Malament, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4586.

<sup>24)</sup> B. T. Newbold in Lit.<sup>3)</sup>, S. 541.

<sup>25)</sup> J. R. Shelton, C. K. Liang, *Synthesis* **1971**, 204.

<sup>26)</sup> S. G. Cohen, C. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3268.

<sup>27)</sup> G. C. Overberger, A. V. de Giulio, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6562.

- <sup>28)</sup> G. H. Daub, L. F. Cannizzo, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5034.  
<sup>29)</sup> K. Taipale, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 248.  
<sup>30)</sup> T. Kauffmann, D. Berger *Chem. Ber.* **101** (1968) 3022.  
<sup>31)</sup> K.-H. Eichin, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1982.  
<sup>32)</sup> A. F. Hegarty, J. A. Kearny, F. L. Scott, *Tetrahedron Lett.* **34** (1974) 2927.  
<sup>33)</sup> H.-G. v. Schnering, K. Peters, persönliche Mitteilung.  
<sup>34)</sup> A. J. Bellamy, R. D. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2788.  
<sup>35)</sup> N. D. Lebedeva, T. N. Masalitinova, O. N. Mon'yakova, T. P. Olekinova, *J. Org. Chem. SSSR* **16** (1980) 256 [*Chem. Abstr.* **93** (1980) 25680e].  
<sup>36)</sup> B. V. Ioffe, Z. I. Sergeva, V. S. Sttopskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **167** (1966) 831 [*Chem. Abstr.* **65** (1966) 3733c].  
<sup>37)</sup> P. D. Bartlett, J. M. McBride in *Free Radicals in Solution*, IUPAC, International Symposium, Ann Arbor, Michigan 1966.  
<sup>38)</sup> H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, H. Fritz, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3764.  
<sup>39)</sup> G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1808.  
<sup>40)</sup> M. Zamkanei, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3216.  
<sup>41)</sup> Die Abmessungen der von uns angefertigten Meßpfännchen stimmen weitgehend mit denen von der Fa. Perkin-Elmer angebotenen überein (Best-Nr. 117623).  
<sup>42)</sup> Bestell-Nr. 050238, Fa. Perkin-Elmer.  
<sup>43)</sup> J. A. Franz, M. S. Alnajjar, R. D. Barrows, D. L. Kaisaki, D. M. Camaiori, N. K. Suleman, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1446.  
<sup>44)</sup> T. Berces, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **92** (1977) 31.  
<sup>45)</sup> W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1979.  
<sup>46)</sup> R. Kaiser, T. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, S. 18, BI-Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim 1972.  
<sup>47)</sup> Die Optimierung der Anpassung des simulierten Reaktionspeaks an die DSC-Messung führen wir neuerdings automatisch mit einem verbesserten Programm durch. Dieses Programm benutzt die Sprache ASYST (MacMillan Software Company, 866 Third Avenue, New York, N. Y. 10022; Keithley Instruments GmbH, Heilighofstr. 5, D-8000 München 70). Damit ließen sich die in Tab. 5 gegebenen Resultate bestätigen.  
<sup>48)</sup> P. S. Engel, R. Allgren, W. K. Chae, R. A. Leckonby, N. A. Marron, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4233.  
<sup>49)</sup> D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 493.  
<sup>50)</sup> A. Peter, G. Acs, P. Huhn, *Int. J. Chem. Kinet.* **16** (1984) 767.  
<sup>51)</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.  
<sup>52)</sup> H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.  
<sup>53)</sup> D. C. Crans, J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1201; die Kraftfeldparameter für Diazene wurden als Ergänzung des älteren MMI-Kraftfeldes entwickelt.  
<sup>54)</sup> C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.  
<sup>55)</sup> M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **80** (1984) 81.  
<sup>56)</sup> G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3364.  
<sup>57)</sup> Der Übergangszustand der Thermolyse von *trans*-2,2'-Azo(2-methylpropan) ist 20 kcal/mol energiereicher als die entstehenden Radikale<sup>51)</sup>.  
<sup>58)</sup> Die Bildung des hochgespannten **61** ( $H_s = 66$  kcal/mol) durch Dimerisierung von **71** ist ein aktivierter Prozess:  $\Delta H^* = 5.2 \pm 1.1$  kcal/mol. — J. H. Kaiser, *Dissertation*, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.  
<sup>59)</sup> H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty, K. Mislow, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1867.  
<sup>60)</sup> Die Rotationsbarriere von  $\alpha$ -Allyl- und Benzylgruppen entspricht der Resonanzenergie dieser Gruppen, s. z. B. H. G. Korth, H. Trill, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4483.  
<sup>61)</sup> <sup>61a)</sup> A. J. Dobbs, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 786. ESR-Spektrum gemessen bei 25°C in Wasser. — <sup>61b)</sup> K. Schreiner, A. Berndt, *Angew. Chem.* **87** (1975) 285, ESR-Spektrum gemessen bei -55°C in Di-*tert*-butylperoxid.  
<sup>62)</sup> Die sterische Behinderung der Fragmentierung tertärer *trans*-Azoalkane<sup>8b)</sup> sollte analog zu **1** ebenso auf der erhöhten Spannung der entstehenden Benzylradikale beruhen. Die damals<sup>6b)</sup> als plausibel angenommene sterische Resonanzbehinderung ließ sich durch ESR-Studien<sup>61b)</sup> nicht belegen.  
<sup>63)</sup> G. D. Mendenhall, H.-T. E. Chen, *J. Phys. Chem.* **89** (1986) 2849.  
<sup>64)</sup> P. L. de Benneville, *J. Org. Chem.* **6** (1941) 462.  
<sup>65)</sup> J. E. Dubois, M. Boussu, C. Lion, *Tetrahedron Lett.* **12** (1971) 829.  
<sup>66)</sup> F. L. Greenwood, F. C. Whitmoore, H. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1941) 2028.  
<sup>67)</sup> G. C. Brophy, D. J. Collins, J. J. Hobbs, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **28** (1976) 151.  
<sup>68)</sup> D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4169.  
<sup>69)</sup> R. C. Fuson, R. Tull, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2543.  
<sup>70)</sup> H. O. House, A. V. Prabhu, J. M. Wilkins, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3067.  
<sup>71)</sup> E. P. Burrows, F. J. Welch, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 880.  
<sup>72)</sup> F. D. Lewis, J. G. Magyar, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2102.  
<sup>73)</sup> L. H. Klemm, W. C. Solomon, A. J. Kolik, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2777.  
<sup>74)</sup> M. V. Volmart, *C. R. Acad. Sci.* **150** (1910) 1174.  
<sup>75)</sup> A. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **47** (1930) 1314.  
<sup>76)</sup> N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *QCPE* **13** (1980) 395.  
<sup>77)</sup> E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 56.  
<sup>78)</sup> Das Dialogprogramm zur Steuerung von Kraftfeldrechnungen PIT (Plot-Input-Transformation) wurde in der Programmiersprache CTS (SPERRY) erstellt. Es wird von den Autoren auf Anfrage abgegeben.  
<sup>79)</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377.

[297/86]