

BILDUNGSGESCHWINDIGKEIT BICYCLISCHER BRÜCKENKOPFRADIKALE
AUS AZOALKANEN¹⁾

Andreas OBERLINNER und Christoph RÜCHARDT
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 27th September 1969; received in UK for publication 16th October 1969)
ESR-Spektren^{2,3)} und quantenchemische Berechnungen^{2,4)} fordern für einfache
Alkylradikale sp^2 -Hybridisierung und ebene Geometrie. Bicyclische Brücken-
kopfradikale besitzen dennoch bei radikalischen Substitutionen^{2,5)} und dem
Peresterzerfall⁶⁾ eine relativ große Bildungstendenz. Die relativen Zer-
fallskonstanten von Brückenkopf-percarbonsäure-tert.-butylestern I
 $RCO-OO-t.C_4H_9$ lassen den geringen Einfluß der Winkelspannung auf die
Bildungsgeschwindigkeit der Brückenkopfradikale aus I erkennen (Tab. 1)⁶⁾

Tab. 1: Relative Bildungsgeschwindigkeiten bicyclischer Brückenkopfradikale

R	t.-C ₄ H ₉	1-Adamantyl	1-Bicyclo[2.2.2]-octyl	1-Norbornyl
$k_1(\text{rel})$ von I bei 80° in Cumol ^{6c)}	= 1.0	1.4	$9.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
$k_1(\text{rel})$ von II bei 300° in C ₆ H ₆	= 1.0 (a)	$4.4 \cdot 10^{-2}$ (a)	$2.1 \cdot 10^{-2}$ (a)	$4.7 \cdot 10^{-3}$ (a)
$k_1(\text{rel})$ von III bei 300° in C ₆ H ₆ ⁸⁾	= 1.0 (a)	$4.0 \cdot 10^{-4}$ (7)	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$ (a)

a) extrapoliert

Bicyclische Brückenkopfradikale zeichnen sich andererseits bei der
HUNSDIECKER-Reaktion und der Halogenübertragung von Polyhalogenmethanen
durch geringere Selektivität aus als einfache Alkylradikale^{9,5b)}.

Als Erklärung beider Fakten wurde angenommen, daß die Stabilität von
Radikalen weniger gegen Abweichungen von der planaren Geometrie empfindlich
ist als die von Carboniumionen^{2,10)}. Die relativen Zerfallskonstanten
bicyclischer Azoverbindungen¹¹⁾ II t.-C₄H₉-N=N-R und III R-N=N-R

(s. Tab. 1) werfen neues Licht auf die Problematik. Der Einfluß der Winkelspannung auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit ist dem bei der Carboniumionenbildung in Solvolysereaktionen²⁾ beobachteten fast vergleichbar.

Wir schlagen für dieses Ergebnis als Erklärung vor:

Bei der exothermen Radikalbildung im Zuge der Kettenchlorierung^{5,14)} wird schon bei geringer C-H-Bindungsdehnung ein nicht planarer Übergangszustand überschritten¹⁵⁾. Auch die Geometrie des Übergangszustandes der Peresterfragmentierung ist dem tetraedrischen Grundzustand ähnlich¹⁶⁾. Der geringe Einfluß der Winkelspannung auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit wird verständlich. Die stark endotherme Thermolyse von Azoalkanen²¹⁾ verläuft über einen viel stärker einplanierten Übergangszustand¹⁵⁾. Da eine Bindungs-Winkelvergrößerung an Brückenkopf-C-Atomen mit starkem Ansteigen der Ringspannung erkauft werden muß, zerfallen Brückenkopf-Azoalkane langsam. Der stärkere Einfluß der Winkelspannung auf den Zerfall von III als von II läßt sich - außer durch die Statistik - mit der größeren Zerfallsgeschwindigkeit von II deuten. Auch Brückenkopf-Carboniumionen bilden sich nur bei exothermer Ionisation, wie dem Diazonium-Zerfall²²⁾ leicht, nicht aber bei Solvolysen²⁾.

Die große Spannung der Brückenkopfradikale erklärt auch deren geringere Selektivität bei Halogenübertragungen von Polyhalogenmethanen⁹⁾. Da es sich hierbei jedoch ebenfalls um exotherme Reaktionsschritte handelt¹⁴⁾ bleibt der Selektivitätsunterschied zu einfachen Alkylradikalen mit dem Faktor 5-20^{9,23)} klein. Der Übergangszustand liegt wieder früh auf der Reaktionskoordinaten. Die Thermolyse weiterer symmetrischer und unsymmetrischer Brückenkopf-Azoverbindungen muß sichern, welche der Verbindungen durch Einbindungsspaltung zerfallen²⁴⁾ und ob eine lineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Azoalkanthermolyse und der Azetolyse bicyclischer Brückenkopf-Tosylate^{2,6e)} besteht. Der Nachweis eines weitgehend planaren Übergangszustandes bei der Thermolyse von Azoverbindungen lädt dazu ein, diese Reaktion als Modell zur Abschätzung sterischer Effekte bei Solvolysereaktionen heranzuziehen^{9,25)}. Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen wurden in Angriff genommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Aus der Dissertation A. Oberlinner, Universität Münster 1970, in Vorbereitung
- 2) Übersicht bei R. C. Fort u. P. v. R. Schleyer in H. Hart und G. J. Karabatsos, Advances in Alicyclic Chemistry, Bd. 1, Academic Press New York u. London 1966, S. 284 ff.
- 3) G. A. Pettersson u. A. D. Mc Lachlan, J. Chem. Phys. 45, 628 (1966); P. J. Krusic u. J. K. Kochi, J. Amer. chem. Soc. 90, 7155, 7157 (1968); J. K. Kochi u. P. J. Krusic, ibid. 91, 3940 (1969) und zit. Lit.; B. Mile, Angew. Chem. 80, 519 (1968)
- 4) M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, J. Amer. chem. Soc. 91, 3654 (1969)
- 5a) A. F. Bickel, J. Knotnerus, E. C. Kooyman u. G. C. Vegter, Tetrahedron 9, 230 (1960); b) J. Tabushi, H. Jungi u. K. Zasshi, Nippon Kagaku 89, 789 (1968); c. A. 70, 19645f (1969) u. zit. Lit.
- 6a) J. P. Lorand, S. D. Chodroff u. R. W. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 90, 5266 (1968); b) R. C. Fort u. R. E. Franklin ibid. 5267; c) L. B. Humphrey, B. Hodgson u. R. E. Pincock, Can. J. Chem. 46, 3099 (1968); d) I. Tabushi, T. Okada u. R. Oda, Tetrahedron Letters 1969, 1605; e) D. S. Breslow, E. I. Edwards u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 90, 7097 (1968)
- 7) Vergleichswert bei M. Prochazka, O. Ryba u. D. Lim, Coll. czech. Commun. 33, 3387 (1968) k_{rel} (300°) = $3.7 \cdot 10^{-2}$ in Benzol (extrapoliert)
- 8) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$: k_{rel} (300°) = $6.8 \cdot 10^{-4}$ in Benzol
- 9) C. Rüchardt, K. Herwig u. S. Eichler, Tetrahedron Letters 1969, 421 und zit. Lit.
- 10) I. Tabushi, J. Hamuro u. R. Oda, J. Amer. chem. Soc. 89, 7127 (1967)
- 11) Die Darstellung der symmetrischen Azoverbindungen III erfolgte aus N,N'-Dialkyl-schwefelsäureamiden durch Hypochloritoxidation nach R. Ohme u. E. Schmitz, Angew. Chem. 77, 429 (1965), die der unsymmetrischen Vertreter II aus N,N'-Dialkyl-diaziridinonen nach F. D. Greene

u. J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 89, 3569 (1964)¹²⁾. Sämtliche Verbindungen wurden durch C,H-Analyse, Spektren und Gaschromatographie als rein charakterisiert. Die Thermolyseprodukte wurden durch kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie untersucht¹³⁾. Sie sind mit einem homolytischen Zerfall im Einklang. Die Zerfallskonstanten wurden durch gaschromatographische Verfolgung der Abnahme der Konz. an Azo-verbindung bestimmt. Experimentelle Einzelheiten werden a. a. Ort publiziert.

- 12) Wir danken Professor Greene für die freundliche Überlassung einer Arbeitsvorschrift
- 13) Wir danken den Chemischen Werken Hüls, insbesondere Herrn Dr. L. Rohrschneider für die Durchführung der Analysen
- 14) Ch. Walling, Free Radicals in Solution, S. 347 ff., John Wiley Inc., New York 1957
- 15) G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955)
- 16) P. Lorenz, Ch. Rüchardt u. E. Schacht, Tetrahedron Letters 1969, 2787
Für eine homolytische Fragmentierung von t.-Butylperacetat¹⁷⁾ berechnet sich ΔH_R + 18 Kcal/Mol¹⁸⁾, für t.-Butyl-perphenylacetat entsprechend¹⁹⁾ $\Delta H_R \approx 0$ Kcal/Mol. Die geringe C-C-Dehnung im Übergangszustand der Radikalbildung spricht für rasche reversible Spaltung der Peroxidbindung und anschließende exotherme Decarboxylierung¹⁸⁾. Eine Unterscheidung von der homolytischen Fragmentierung¹⁷⁾ durch ¹⁸O-Äquilibrierungsversuche typisch markierter Perester ist vorgesehen²⁰⁾.
- 17) C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forschg. 6, 251 (1966) u. zit. Lit.
- 18) S. W. Benson, J. Chem. Ed. 42, 509 (1965)
- 19) S. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry, S. 393, John Wiley Inc., New York u. London 1961
- 20) Siehe hierzu auch T. Koenig u. R. Wolf, J. Amer. chem. Soc. 91, 2574 (1969)
- 21) ΔH_R der Fragmentierung von Azoisopropan errechnet sich zu + 24 Kcal/Mol; s. G. E. Coates u. L. E. Sutton, J. chem. Soc., 1187 (1948) für die Verbrennungswärme
- 22) R. Huisgen u. Ch. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 1 (1956)
- 23) K. Herwig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 24) s. z. B. W. A. Pryor u. K. Smith, J. Amer. chem. Soc. 89, 1741 (1969)
- 25) s. z. B. P. D. Bartlett u. J. M. McBride, J. Amer. chem. Soc. 87, 1727 (1965) u. a. bicyclische Systeme