

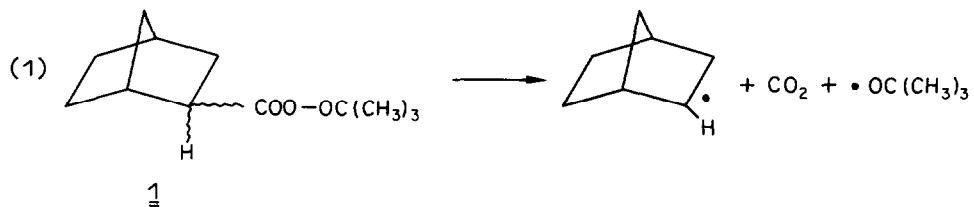
DIE GESCHWINDIGKEIT DER THERMOLYSE VON EXO- UND ENDO-2-METHYL-2-AZONORBORNAN.

Jürgen Hinz und Christoph Rüchardt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 6 June 1970; received in UK for publication 25 June 1970)

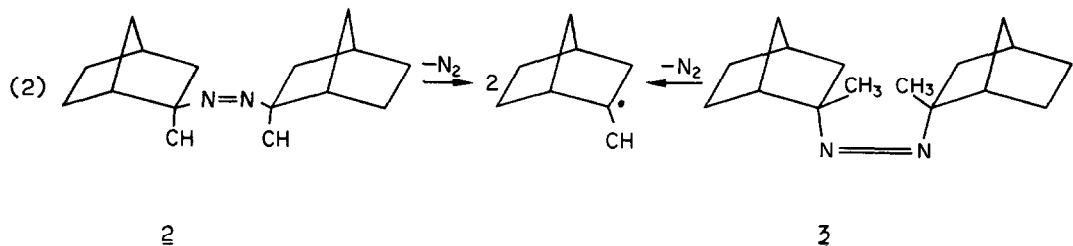
Das große Verhältnis der Solvolysekonstanten von exo- und endo-2-Norbornyl-estern war einer der Ausgangspunkte für die Theorie der "nichtklassischen verbrückten Carboniumionen" (1). Als Alternative dieser Deutung wurde jedoch später die sterische Hinderung der Ionisation der endo-Ester (2) durch die Wasserstoffe in 5- und 6-Stellung oder die bei der Ionisation der endo-Ester im Übergangszustand auftretende Torsionsspannung zwischen den Wasserstoffen in 1- und 2-Stellung (3) diskutiert. Eine Unterscheidung dieser Theorien wurde durch den Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von 2-Norbornylradikalen aus exo- und endo-2-Norbornan-percarbonsäure-tert.-butylestern 1 versucht (4). Da Radikale (5) und Carboniumionen (5a) die ebene Geometrie bevorzugen, sollten sterische Effekte bei der Carboniumionen- und der Radikalbildung vergleichbar sein. Der kleine Unterschied der Thermolysekonstanten von exo- und endo-1 (4) (s. Gl. 1) ließ einen geringen Einfluß der sterischen Effekte auf die Solvolysekonstanten der 2-Norbornylester vermuten, da bei Radikalreaktionen von Norbornylderivaten nie "nichtklassische" Phänomene beobachtet wurden (6).



1

$$k_{\text{exo/endo}} = 3.5 \quad (4)$$

Torsionseffekte sind jedoch bei der Radikalbildung nur zu erwarten, wenn der Übergangszustand der Radikalbildung spät auf der Reaktionskoordinaten liegt, so daß das planare Radikal schon weitgehend vorgebildet ist. Der Übergangszustand der Solvolysereaktionen ähnelt bekanntlich den Carboniumionen (7). Da die Kinetik der Thermolyse cycl. Percarbonsäureester gezeigt hatte (8), daß bei der homolytischen Peresterfragmentierung (s. z. B. Gl. 1) die C-CO-Bindung im Übergangszustand erst wenig gedehnt ist untersuchten wir die Bildungsgeschwindigkeit von 2-Methyl-2-norbornylradikalen aus exo-2 und endo-2-Methyl-2-azonorbornan 2 in Benzol bei 200° (9). Im Übergangszustand der Azoalkanthermolyse sind die entstehenden planaren Radikale schon weit vorgebildet (8,10).



$$k_{rel} = 2.52$$

$$k_{\text{rel.}} = 0.036$$

$\lambda_{\text{max.}} 3720$ ($\epsilon = 17.2$ in Cyclohexan) $\lambda_{\text{max.}} 3740$ ($\epsilon = 12.7$ in Cyclohexan)

Das exo/endo Verhältnis der auf 2,2'-Azoisobutan ($k_{\text{rel.}} = 1, \lambda_{\text{max.}} = 3685, \varepsilon = 13.1$ in Cyclohexan) bezogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{2}}/k_{\text{3}} = 68$ entspricht dem der entsprechenden Hydrolysereaktion der exo/endo-isomeren 2-Methyl-2-norbornyl-p-nitrobenzoate ($k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}} = 83$ (11)) gut.

Der Vergleich der Zerfallskonstanten des Azoisobutans läßt erkennen, daß die Thermolyse von $\underline{3}$ besonders langsam ist, wie es die Theorie von Schleyer (3) erwarten läßt. Da zwischen der Lage des Absorptionsmaximums im UV und

der sterischen Gruppenhäufung um den Azochromophor eine Beziehung besteht (12) scheidet, aufgrund der fast identischen Lage der UV-Maxima von 2 und 3 eine unterschiedliche sterische Spannung im Grundzustand als Erklärung für das exo/endo-RG.-Verhältnis aus. Die gegenüber Azoisobutan um den Faktor 2.5 erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit von 2 könnte hierdurch verursacht sein. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Thermolyse exo/endo-isomerer Azoalkane zur Abschätzung sterischer Effekte bei Solvolysereaktionen eignet. Wir hoffen, durch die Anwendung dieses Kriteriums auf zahlreiche bicyclische Ringsysteme einen Beitrag zur Unterscheidung sterischer und nichtklassischer Effekte liefern zu können.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. L. Rohrschneider, Chemische Werke Hüls für die Durchführung massenspektroskopischer Analysen.

Literaturzitate

- (1) Übersicht bei P. D. Bartlett, *Non Classical Ions*, W. A. Benjamin Inc. New-York - Amsterdam (1965)
- (2) Übersicht bei H. C. Brown, *Chemistry in Britain*, 1966, 199
- (3) P. v. R. Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 701 (1967)
- (4) P. D. Bartlett u. J. M. McBride, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1727 (1965)
- (5) a R. C. Fort u. P. v. R. Schleyer in H. Hart u. G. J. Karabatsos, *Advances in Alicyclic Chemistry* Bd. 1, S. 283, Academic Press, New-York - London 1966
- b R. Symons, *Nature [London]* 222, 1123 (1969)

- (6) D. J. Davies in G. H. Williams *Advances in Free Radical Chemistry* Bd. 1, S. 155, Logos Press - Academic Press, London 1965
- (7) s. z. B. R. Huisgen u. C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* 601, 1 (1956)
- (8) P. Lorenz, C. Rüchardt u. E. Schacht, *Tetrahedron Letters* 1969, 2787
- (9) Sämtliche Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und Spektren charakterisiert. Durch kombinierte gaschromatographische und massenspektroskopische Analyse wurden als Hauptprodukte der Thermolyse exo- und endo-2-Methyl-norbornan und die Dimeren des 2-Methyl-norbornylradikals festgestellt.
- (10) A. Oberlinner u. C. Rüchardt, *Tetrahedron Letters* 1969, 4685; J. C. Martin u. J. W. Timberlake, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 978 (1970)
- (11) H. C. Brown, F. J. Chloupek u. M. H. Rei, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1248 (1964)
- (12) E. M. Kosower, *Physical Organic Chemistry*, S. 33, J. Wiley Inc., New York 1968; D. J. Severn u. E. M. Kosower, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1710 (1969)