

Schema 2

ist (2) mit H statt CH_3). Nun ist die antisymmetrische Kombination um ca. 0.8 eV stabiler als die symmetrische; wesentlicher ist jedoch, daß das antisymmetrische „diradikalische“ MO in der transoiden Konformation günstig für die Fragmentierung ausgerichtet ist, da π -gebundenes Äthylen entsteht. Dagegen würde die cisoiden Konformation zu verdrehtem Äthylen führen. So macht diese einfache Analyse es plausibel, daß das transoide Diradikal der konzertierten Fragmentierung leichter unterliegt als das cisoiden Konformere.

Wenn die Fragmentierung des 1,6-Diradikals (2) und nicht die Homolyse der Peroxidbindung die Geschwindigkeit bestimmt, ist ein kleiner Isotopeneffekt nicht unerwartet, da sich während derartiger Fragmentierungen die Hybridisierung ändert. Mit anderen Worten: Unser Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.03$ legt es nahe, daß die Energiebarriere für die konzertierte Fragmentierung der cisoiden und transoiden 1,6-Diradikale (2) höher als diejenige für die Recyclisierung zum 1,2-Dioxan (1) ist; ähnlich verhält es sich mit der Konkurrenz zwischen Umlagerung und Cyclisierung beim Trimethylen-Diradikal^[8]. Die leichte Ringöffnung und Recyclisierung würde nicht nur den kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden Isotopeneffekt, sondern auch die negative Aktivierungsentropie bei der Thermolyse der 1,2-Dioxane (1) erklären. Beispielsweise sind die 1,2-Dioxane (1) ähnlich wie die 1,2-Dioxolane^[11] thermisch ca. 10^3 -mal stabiler als tert.-Butylperoxid. Diese Stabilisierung ist eher entropie- als enthalpiekontrolliert, denn bei (1) ist ΔH^\ddagger ca. 6 kcal/mol kleiner als bei tert.-Butylperoxid^[9]. Wenn die Recyclisierung des 1,6-Diradikals (2) leichter als die Fragmentierung ist, können demnach nur spezielle Konformationen des Diradikals in Aceton und Äthylen zerfallen, und es sind negative ΔS^\ddagger -Werte zu erwarten. Unsere kinetischen und stereochemischen Daten zeigen somit, daß 1,6-Diradikale (2), die durch einfache Homolyse der Peroxidbindung in 1,2-Dioxan (1) entstehen, die hier beschriebene neuartige konzertierte Fragmentierung vor der schrittweisen Abspaltung von Aceton über das 1,4-Diradikal (3) bevorzugen.

Eingegangen am 27. Juni 1973 [Z 883]

[1] Cyclische Peroxide, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: W. Adam u. N. Duran, J. Org. Chem. 38, 1436 (1973).

- [2] R. Criegee u. G. Paulig, Chem. Ber. 88, 712 (1955).
 [3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
 [4] L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 92 (1972).
 [5] L. M. Szendrey, Dissertation, University of Puerto Rico 1972.
 [6] Wir danken Prof. R. Gleiter, Darmstadt, für die EHT-Berechnungen.
 [7] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).
 [8] R. G. Bergman u. W. L. Carter, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7411 (1969), und dort zit. Lit.
 [9] W. A. Pryor: Free Radicals. McGraw-Hill, New York 1966, S. 51.

Spezifische Wärme bei der Bildung von Kinken in bimolekularen Filmen langkettiger n-Alkylverbindungen^[**]

Von Gerhard Lagaly, Stephan Fitz und Armin Weiss^[*]

Unter den möglichen Konformationsänderungen von Alkylketten in kristallinen, parakristallinen oder teilkristallinen Verbindungen erscheint die Rotationsisomerisierung von *trans*-Bindungen (t) zu *gauche*-Bindungen (g) besonders wichtig, vor allem dann, wenn dabei die Kettenteile außerhalb der Rotationsstellen parallel bleiben. Solche Umwandlungen sind z. B. Übergänge ...ttt... → ...gtg... oder ...tttt... → ...gtttg... etc. Nach Pechhold^[1] werden derartige Konformationen als Kinken bezeichnet (Abb. 1). Kinken werden als Strukturelemente in Polymeren diskutiert^[2]; ihre Bildung und Umlagerung wird bestimmten Relaxationsgebieten zugeordnet (vgl. z. B.^[3]).

Ein direkter Nachweis von Kinken über die Verkürzung der Alkylketten gelang an bimolekularen Filmen aus n-Alkylammoniumionen und n-Alkanolen, die zwischen Silicatschichten gespreitet waren^[4]. Die Kinkenbildung zeigte sich in der mit steigender Temperatur stufenweisen Verringerung der Filmdicke, die röntgenographisch am Schichtabstand bestimmt werden kann. Sie erfolgt kooperativ, indem sich innerhalb eines relativ engen Temperaturbereichs die Zahl der Kinken pro Alkylkette um 1 erhöht, wobei aus sterischen Gründen die Kinken benachbarter Ketten geordnet sein müssen („Kinkblöcke“). Ursache für die Bildung der Kinken ist die zunehmende thermische Energie.

Es ist uns nun gelungen, die Kinkenbildung auch durch Messung der spezifischen Wärme nachzuweisen. Dazu wurde das System n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol in einem adiabatischen Kalorimeter untersucht. Ein Kölbchen mit der Probe wurde in Paraffin als Badflüssigkeit eingetaucht, die spezifische Wärme aus der Änderung der Temperatur des Paraffins (gemessen mit einem NTC-Widerstand) bei vorgegebener Wärmezufuhr (elektrische Heizung) ermittelt. Die Empfindlichkeit des Kalorimeters war besser als 20 mcal/h. Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt: Kurve a) zeigt die Abnahme des Schichtabstandes zwischen 30 und 90°C in drei scharfen Stufen, die dem kooperativen Einbau von Kinken in die Alkylketten entsprechen. Kurve b) gibt die spezifische Wärme pro mol des Tetradecanol-Komplexes von Tetradecylammonium-Beidellit wieder; c_p ändert sich nicht stetig,

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Lagaly, Dipl.-Chem. S. Fitz und Prof. Dr. A. Weiss
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

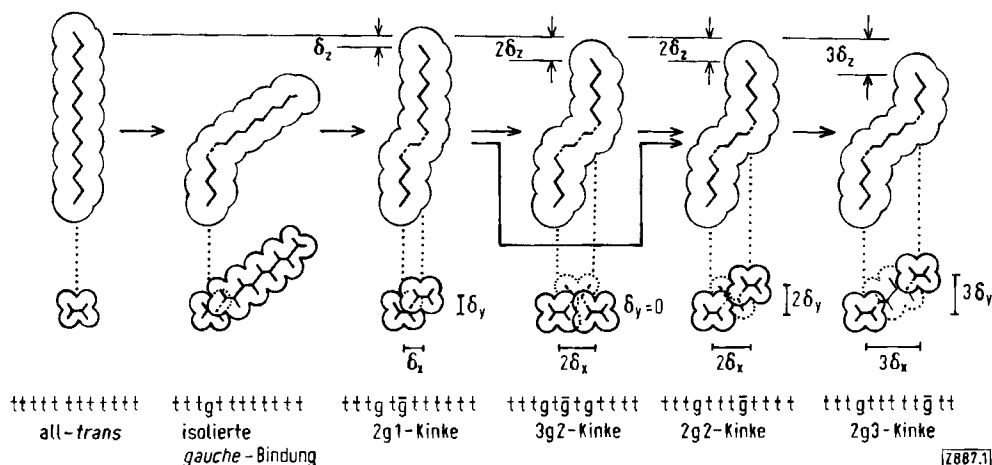


Abb. 1. Konformationen von Alkylketten mit isolierter gauche-Bindung und mit Kinken ($\delta_x = 1.78$, $\delta_y = 1.27$, $\delta_z = 1.27$ Å).

sondern zeigt ebenfalls drei deutlich ausgeprägte λ -Übergänge, die bei den gleichen Temperaturen auftreten, bei denen sich der Schichtabstand sprunghaft ändert. Die einzelnen Kinkblockstrukturen können als diskrete Phasen betrachtet werden.

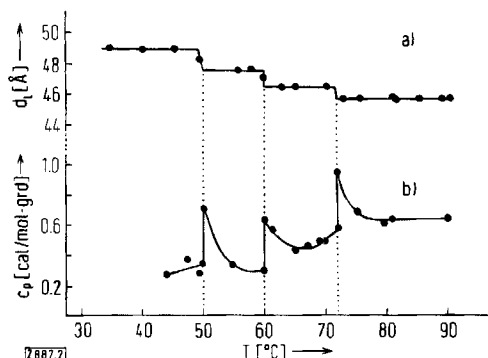


Abb. 2. Änderung des Schichtabstandes d_L (a) und der spezifischen Wärme c_p (b) von n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol mit der Temperatur (die c_p -Werte sind auf 1 mol n-Tetradecylammonium-Beidellit bezogen).

Tabelle 1. Umwandlungsenthalpien und -entropien im System n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol.

Umwandlungs- temp. [°C]	ΔH [kcal/mol Beidellit]	ΔS [cal/mol·grad]
50	0.73	2.3
60	0.72	2.3
72	0.68	2.3

Aus den c_p -Werten lassen sich durch graphische Integration die Umwandlungsenthalpien und aus den c_p/T -Werten die Umwandlungsentropien ermitteln (Tabelle 1). Beide Größen sind für alle drei Phasenübergänge gleich. Pro Formeleinheit Schichtsilicat sind 0.43 n-Alkylammonium-Ionen und ca. 1.58 n-Alkanol-Moleküle gebunden, so daß insgesamt zwei Alkylketten vorhanden sind. Da diese sich zu einem bimolekularen Film anordnen, stehen pro Formeleinheit Silicat gerade zwei Alkylketten mit ihren Achsen übereinander. Aus der Verkürzung des Schichtabstandes um jeweils 1.2–1.3 Å pro Stufe geht hervor, daß dabei nur in eine der beiden Ketten eine 2gl-Kinke eingebaut wird. Die Enthalpie- und Entropieänderungen in Tabelle

1 beziehen sich daher auf die Bildung einer einzigen Kinke in einer der beiden Alkylketten. Die Zunahme der Entropie um einen konstanten Wert weist darauf hin, daß der Übergang zwischen den einzelnen Phasen jeweils durch den Einbau einer weiteren 2gl-Kinke in die Alkylketten bewirkt wird und kaum durch die Umwandlung bestehender 2gl-Kinken in Kinken höherer Ordnung, etwa nach ...ttgtgttt... (= 2g1) → ...ttgtgtttgt... (= 2g2) → ...ttgtgtttgtgt... (= 2g3).

Aus den Meßwerten ergibt sich eine Umwandlungsenthalpie von 0.7 kcal/mol. Sie hat die gleiche Größenordnung wie berechnete Werte für die Kinkenbildung von 1.2 kcal/mol in einer isolierten n-Alkylkette sowie von 0.95 kcal/mol in einem Bündel paralleler Polyäthylenmoleküle^[5]. Daß die experimentellen Werte etwas niedriger sind, hängt wahrscheinlich mit der lockeren Packung der Ketten in unserem Modellsystem zusammen.

Eingegangen am 29. Juni 1973 [Z 887]

[1] S. Blasenbrey u. W. Pechhold, *Rheol. Acta* 6, 174 (1967); W. Pechhold, *Kolloid Z. Z. Polym.* 228, 1 (1968).

[2] H. A. Stuart, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 739 (1970); R. Hosemann, *ibid.* 74, 756 (1970); W. Pechhold, E. Liska u. A. Baumgärtner, *Kolloid Z. Z. Polym.* 250, 1017 (1972).

[3] W. Pechhold u. B. Stoll, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 888 (1970); B. Stoll, W. Pechhold u. S. Blasenbrey, *Kolloid Z. Z. Polym.* 250, 1111 (1972).

[4] G. Lagaly u. A. Weiss, *Kolloid Z. Z. Polym.* 248, 979 (1971); *Angew. Chem.* 83, 580 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 558 (1971); A. Weiss, J. Spieß, E. Stuke u. G. Lagaly, *Z. Naturforsch.* 276, 317 (1972).

[5] G. Wobser u. P. C. Hägele, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 896 (1970); S. Blasenbrey u. W. Pechhold, *ibid.* 74, 784 (1970); P. C. Hägele u. W. Pechhold, *Kolloid Z. Z. Polym.* 241, 977 (1970).

Nucleophile Ätherspaltungen durch 1,1-Diphenylhexyllithium^[**]

Von Gert Köbrich und Annegrit Baumann^[*]

Ätherspaltungen durch Organometall-, insbesondere Organolithium-Verbindungen besitzen wegen der Rolle von ätherischen Lösungsmitteln bei Organometall-Reaktionen große Bedeutung. Nach früheren Untersuchungen^[1] werden sie normalerweise durch eine Deprotonierung am α - oder β -Kohlenstoffatom des Äthers ausgelöst; jüngste

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. A. Baumann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.