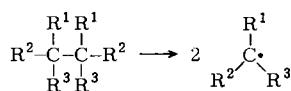


Nachweis einer linearen Beziehung zwischen thermischer Stabilität und Spannungsenergie von Alkanen^[**]

Von Christoph Rüchardt, Hans-Dieter Beckhaus, Goetz Hellmann, Siegfried Weiner und Robert Winiker^[*]

CC-Einfachbindungen in Kohlenwasserstoffen werden – je nach Struktur der an die beteiligten C-Atome gebundenen Gruppen – zwischen Raumtemperatur^[1] und ca. 700°C (Ethan)^[2] homolytisch gespalten.



Diese einem Faktor von ca. 10³⁰ entsprechende ungewöhnlich hohe Beschleunigung der Thermolyse ist bisher nur unvollkommen qualitativ gedeutet worden^[1]. Versuche zur quantitativen Interpretation fehlen fast völlig^[3].

Wir haben festgestellt, daß zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ ^[4] der Thermolyse einer großen Zahl aliphatischer Kohlenwasserstoffe^[5] (Tabelle 1) und ihren durch Kraftfeldberechnungen nach Engler-Schleyer^[6] ermittelten Spannungsenergien E_s (Tabelle 1) eine lineare Beziehung ($r=0.98$) besteht (vgl. Abb. 1):

$$\Delta G^\ddagger = -0.60 (\pm 0.03) E_s + 65.6 (\pm 1.0) \text{ kcal/mol} \quad (I)$$

Dies zeigt, daß die Spannungsenergie im Grundzustand der Alkane der entscheidende, die thermische Stabilität bestimmende Faktor ist.

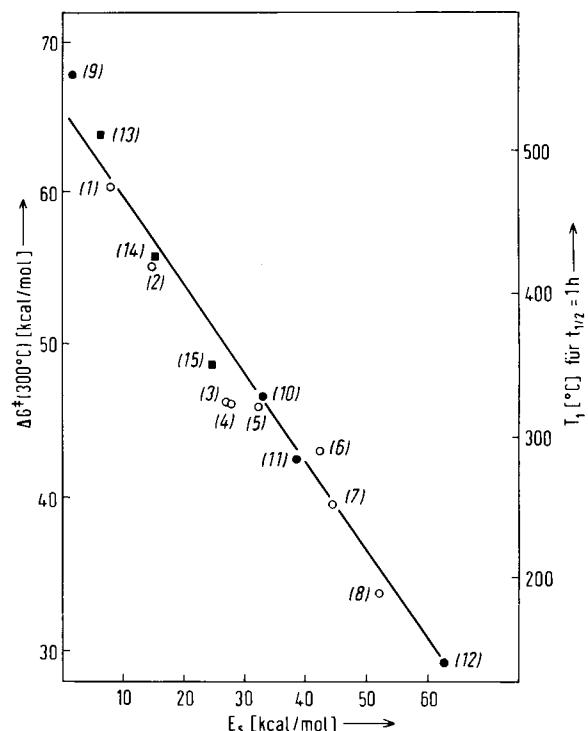


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Zerfallstemperatur T_1 [°C] für $t_{1/2}=1$ h [4], ΔG^\ddagger der Thermolyse bei 300°C und der Spannungsenergie E_s [6] der Kohlenwasserstoffe aus Tabelle 1.
●: C_t-C_t -Reihe; ○: C_q-C_q -Reihe; ■: unsymmetrischer Bindungsbruch.

Für die Verbindungen (1)–(12) ergab die Produktanalyse, daß bei der Thermolyse hauptsächlich die zentrale C—C-Bin-

Tabelle 1. Zerfallstemperatur T_1 für $t_{1/2}=1$ h [4], freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Thermolyse bei 300°C und Spannungsenergie E_s [a] gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe $R^1R^2R^3C-CR^1R^2R^3$.

	R^1	R^2	R^3	T_1 [°C] ($t_{1/2}=1$ h)	$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ [kcal/mol]	E_s [kcal/mol]
(1)	Me	Me	Me	490	60.5	7.8
(2)	Me	Me	Et	420	55.3	14.9
(3)	Me	Me	<i>i</i> Pr	329	46.4	26.3
(4)	Me	Me	CH_2CMe_3	321	46.3	27.8
(5)	Me	Me	C_6H_{11}	315	45.8	32.1
(6)	Et	Et	Et	285	43.1	42.4
(7)	Me	Et	C_6H_{11}	250	39.6	44.3
(8)	Me	Me	<i>t</i> Bu	195	33.7	51.8
(9)	Me	Me	H	565 [b]	68 [b]	2.0
(10)	d,l- C_6H_{11}	<i>t</i> Bu	H	329	46.7	32.6
(11)	<i>meso</i> - C_6H_{11}	<i>t</i> Bu	H	285	42.6	38.5
(12)	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	H	141	29.6	62.7
(13)	2,2,4,4-Tetramethylpentan [c]			502	63.9	6.4
(14)	2,2,3,4,4-Pentamethylpentan [c]			415	55.8	15.1
(15)	2,2,3,3,4,4-Hexamethylpentan [c]			350	48.8	24.9

[a] Differenz der mit dem Kraftfeld nach [6a] errechneten Bildungsenthalpie ΔH_f und der hypothetischen Bildungsenthalpie des ungespannten Moleküls [6b].

[b] W. Tsang, J. Chem. Phys. 43, 352 (1965).

[c] Zur Berechnung von T_1 ($t_{1/2}=1$ h) wurden die experimentell bestimmten Zerfallskonstanten k_{exp} statistisch entsprechend $k_1=k_{\text{exp}}/2$ korrigiert, da im Molekül zwei äquivalente Bindungen gespalten werden können.

[*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus, Dr. G. Hellmann, Dipl.-Chem. S. Weiner, Dipl.-Chem. R. Winiker
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Gedächtnissiftung unterstützt. 4. Mitteilung: H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, Chem. Ber., im Druck.

dung gespalten wird; bei (13)–(15) dürfte jeweils ein *tert*-Butylradikal abgespalten werden.

Es ist erstaunlich, daß die Beziehung (I) offenbar unabhängig davon ist, ob Bindungen zwischen zwei quartären C-Atomen [C_q-C_q -Reihe: (1)–(8) und (15)], zwei tertiären C-Atomen [C_t-C_t -Reihe: (9)–(12)] oder zwischen einem quartären und einem tertiären [(14)] oder sekundären C-Atom [(13)] ge-

spalten werden. Andererseits zeigt die Abweichung der thermischen Stabilität des Ethans von dieser Korrelation, daß auch dem Bindungstyp Bedeutung zukommen kann. Die auffallend unterschiedliche Stabilität der Diastereomere (10) und (11)^[5a] schlägt sich auch in stark verschiedenen C—C-Bindungslängen nieder^[8].

Aus Beziehung (I) errechnet sich für ein hypothetisches spannungsloses Alkan eine C—C-Bindungsenergie $D \approx 76 \text{ kcal/mol}$ ^[9] in der erwarteten Größenordnung^[10].

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 1 ergibt sich, daß eine Änderung der Spannungsenergie ΔE_s sich nur zu 60 % in einer Änderung $\Delta\Delta G^\ddagger$ sowie $\Delta\Delta H^\ddagger$ der Aktivierungsenthalpie auswirkt. Daraus folgt, daß im Übergangszustand der Thermolysereaktion – offenbar weitgehend unabhängig von der Struktur – noch ca. 40 % der Spannungsenergie erhalten bleiben. Daher ist auch zur Rekombination der Radikale – d. h. für die Umkehrreaktion der Thermolyse – eine 40 % der Spannungsenergie E_s im Grundzustand entsprechende Aktivierungsenthalpie erforderlich.

Eingegangen am 3. Oktober 1977 [Z 850]

- [1] K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949).
- [2] A. Burcat, G. B. Skinner, R. W. Crossley, K. Scheller, Int. J. Chem. Kinet. 5, 345 (1973); zit. Lit.
- [3] Vgl. H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977).
- [4] Präziser, da ohne Extrapolation zu ermitteln, ist die Temperatur, bei der die Halbwertszeit des unimolekularen Zerfalls 1 h beträgt (siehe Abb. 1). Für T_1 [$^\circ\text{C}$] ($t_{1/2} = 1 \text{ h}$) und $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ wurde eine lineare Korrelation ($r = 0.998$) gefunden.
- [5] Ergebnisse aus [3] und a) Diplomarbeit R. Winiker, Universität Freiburg 1976; b) Diplomarbeit S. Weiner, Universität Freiburg 1977; c) Dissertation G. Hellmann, Universität Freiburg 1977.
- [6] a) E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973); b) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, ibid. 92, 2377 (1970). – Die Beziehung in Abbildung 1 ist um so erstaunlicher, als für die Parametrisierung des Kraftfeldes nur wenig gespannte Alkane herangezogen wurden; thermochemische Messungen [5c, 7] ergeben für eine Reihe von Verbindungen aus Tabelle 1 gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Spannungsenergien.
- [7] Diplomarbeit G. Kratt, Universität Freiburg 1976.
- [8] H.-J. Lindner, B. Kitschke, unveröffentlicht. Vor kurzem wurde auf die unterschiedliche P—P-Bindungslänge in diastereomeren Di-phosphankomplexen besonders hingewiesen: G. Huttner, P. Friedrich, H. Willen, H.-D. Müller, Angew. Chem. 89, 268 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 260 (1977).
- [9] Berechnet nach $D = E_a = \Delta G^\ddagger - T\Delta S^\ddagger + 2RT$ mit $\Delta S^\ddagger = 15 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$. Nach [5c] entsteht durch die Annahme einer isentropischen Reihe nur ein geringfügiger Fehler.
- [10] Für die zentrale Bindung von 2,3-Dimethylbutan wurde $D = 78.2 \text{ kcal/mol}$ bestimmt: K. W. Egger, A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516, 1537 (1973).

Eine neue Lactonsynthese

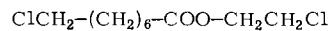
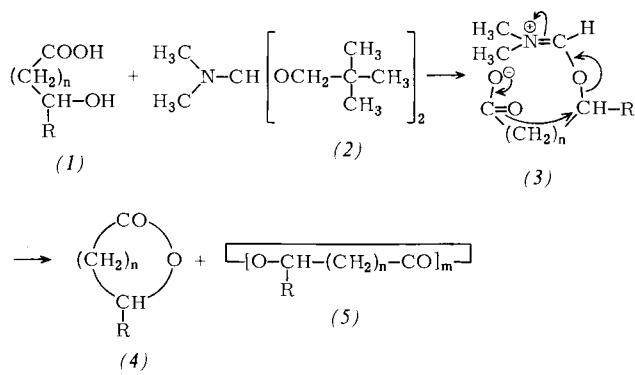
Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolikiewicz^[*]
Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei den kürzlich veröffentlichten Cyclisierungen von ω -Hydroxycarbonsäuren zu mittleren oder großen Lactonringen werden unter Aktivierung der Carboxygruppe^[1] sowie der Hydroxygruppe^[2] polare Zwischenstufen durchlaufen, in denen die Kettenenden durch entgegengesetzte Ladungen zusammengehalten und zur Reaktion gebracht werden^[3].

Da die Veresterung von Säuren mit Amidacetalen^[4, 5] auch über eine polare Zwischenstufe unter Aktivierung des Alkohols verläuft, haben wir langsam Lösungen von ω -Hydroxsäuren (1) und N,N -Dimethylformamid-dineopentylacetal (2)^[4] in Toluol gleichzeitig zu kochendem Toluol getropft und über

[*] Prof. Dr. H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz
Forschungslaboratorium der Schering AG, Berlin/Bergkamen
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65

die polare Zwischenstufe (3) die Lactone (4) in Ausbeuten von ca. 40–50 % neben deren Oligomeren (5) ($m=2, 3, 4$)^[6] erhalten. Aus ω -Hydroxyoctansäure (1a) entstand in siedendem Toluol kein einfaches Lacton (4a), sondern es bildeten sich nur dimere, trimere und tetramere Ringe (5a) ($m=2, 3$ bzw. 4; vgl. Tabelle 1).



(6)

Tabelle 1. Lactone (4) und (5) aus ω -Hydroxycarbonsäuren (1).

(1)	n	R	Reaktionsbedingungen	(4)	Ausbeuten [%]		
					(5)	m = 2	m = 3
(a)	6	H	16 h/110°C	—	14.3	10.8	9.2
(b)	10	nC ₆ H ₁₃	19 h/110°C [a]	48.3	11.8	4.6	1.9
(c)	14	H	15 h/110°C	40.0	16.6	3.9	1.4

[a] Eine konzentrierte Lösung von (1b) und (2) in Dichlormethan ergab nach einer Woche bei 24°C neben nicht umgesetztem (1b) und wenig (4b) viel (5b) ($m=2$).

Wie von einem Zwischenprodukt des Typs (3) zu erwarten, verläuft diese Lactonisierung unter Walden-Umkehrung eines chiralen Zentrums am C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt. So ergab optisch aktive 12-Hydroxystearinsäure (1b) das Lacton (4b) [$n=10$, $R=n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; CD (Dioxan) $\lambda=218 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = +0.589$] in 48 % Ausbeute. Verseifung von (4b) mit methanolischem KOH und erneute Lactonisierung mit (2) führte zum Lacton (4b) mit entgegengesetzter Konfiguration [CD (Dioxan) $\lambda=218 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = -0.681$].

In siedendem Ethylenchlorid anstelle von Toluol wurde bei der Reaktion von (1a) mit (2) als Hauptprodukt der (2-Chlorethyl)ester (6) [$m/e=161, 135, 122, 97$] erhalten. (6) entsteht wahrscheinlich durch Angriff des Carboxylations auf das Ethylenchlorid unter Bildung des β -Chlorethylesters und anschließenden Angriff von Cl^- auf das durch Reaktion mit Amidacetal aktivierte endständige Kohlenstoffatom C-8^[7].

Arbeitsvorschrift

2.4 g (8 mmol) 12-Hydroxystearinsäure und 2.08 g (9 mmol) N,N -Dimethylformamid-dineopentylacetal werden in jeweils 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit zwei Spezialzusatztrichtern (Normag No. 8056) während 19 h zu 100 ml kochendem Toluol unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 2 h bei 110°C wird eingedampft und der Rückstand (3.0 g) in Hexan an 150 g Al_2O_3 (neutral, Woelm A III) chromatographiert. Nach Verwerfen der ersten 400 ml Eluat lieferten die nächsten 1.5 l Hexan 1.092 g (48.3 %) (4b) als farbloses Öl.

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 863]