

- [1] 9. Mitteilung über instabile Zwischenprodukte in der Gaspause. – 8. Mitteilung: *H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block, L. K. Revelle, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 287.
- [2] Vgl. z.B. a) *H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 933 (1973); b) B. Solouki, P. Rosmus, *H. Bock, J. Am. Chem. Soc.* 98, 6054 (1976); c) *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, ibid. 99, 1663 (1977); d) *H. Bock, S. Mohmand, Angew. Chem.* 89, 105 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 104 (1977); e) *H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, B. Solouki, ibid. 89, 106 (1977) bzw. 16, 105 (1977).***
- [3] Das auf PDP 11/40 adaptierte Fortran-IV-Programm steht auf Wunsch zur Verfügung.

Kupfer-katalysierte Cyanierung von Benzol in der Gasphase^[1, 2]

Von *Hans Bock, Bahman Solouki, Jörg Wittmann und Hans-Jürgen Arpe*^[*]

Professor Werner Schultheis zum 75. Geburtstag gewidmet

Dem Sturm und Drang in der Photoelektronen-Spektroskopie – Entwicklung der Methode, kommerzieller Bau hochauflösender Spektrometer, Messung der Ionisierungsmuster tausender Moleküle – folgt jetzt die Besinnung auf praktische Anwendungsmöglichkeiten^[3]: Aufbauend auf der gesammelten Erfahrung gelingt es beispielsweise, Gasphasen-Reaktionen im Strömungsrohr und gegebenenfalls heterogen katalysiert anhand fortlaufend aufgenommener PE-Spektren zu optimieren (Abb. 1).

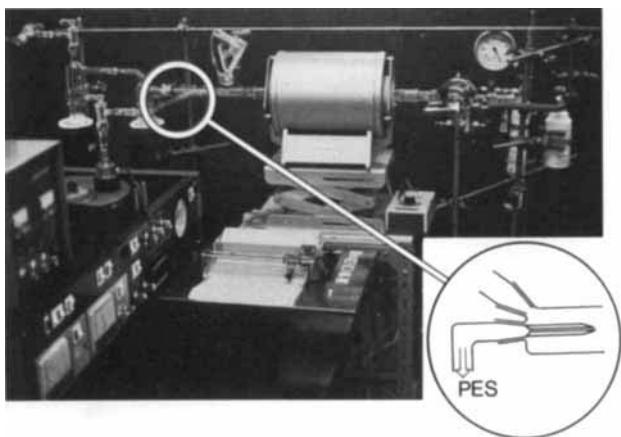
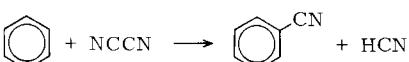


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen in präparativem Maßstab unter Variation von Druck und Temperatur [von rechts nach links: Stahl-Gasbomben (falls notwendig erwärmt), Mischkolben, regelbarer Ofen, Staurohr-Auslaß zum PE-Spektrometer, Kühlfallen, Ölpumpe].

In der Standardapparatur (Abb. 1) ermöglicht das in seiner Länge variierbare Kapillar-Staurohr, den Druck der bis zu 1500 K heißen Gase aus dem Reaktionsrohr bis 10³ fach auf den PE-Meßdruck von etwa 13 Pa zu reduzieren. In dieser Apparatur haben wir unter anderem – basierend auf der PES-Analytik für NCCN/HCN-Gemische^[1] – Benzol mit Dicyan thermisch umgesetzt. Die PES-Analyse in 50 K-Schritten ergibt, daß die Reaktion^[4]



oberhalb von 1300 K einsetzt (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dipl.-Chem. J. Wittmann
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. H.-J. Arpe
Hoechst AG
D-6230 Frankfurt am Main 80

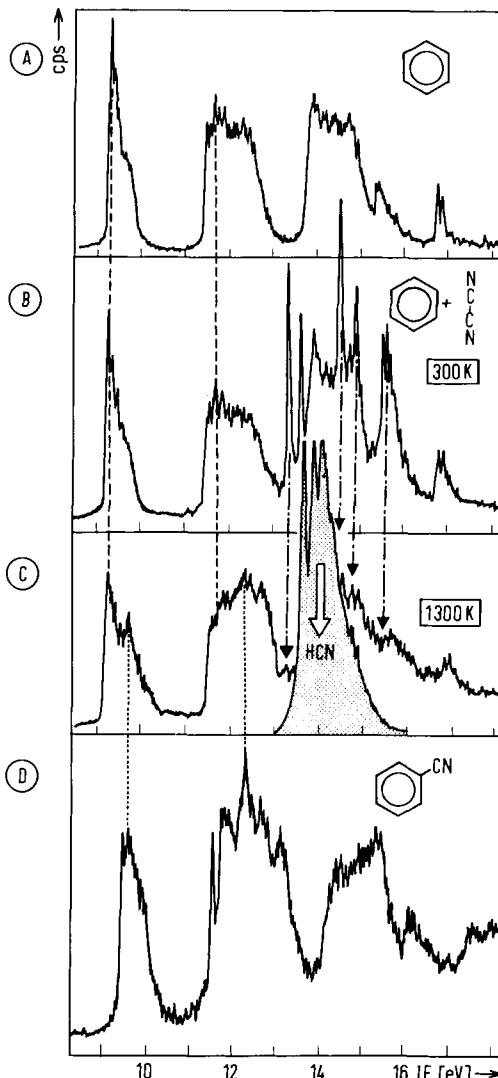


Abb. 2. PE-Spektren von Benzol (A), seinem Gemisch mit Dicyan bei 300 und 1300 K (B+C) sowie von Benzonitril (D) (Zuordnung: ↓ HCN, --- NCCN, - - - C₆H₆, - - - C₆H₅CN).

Die PE-Spektren (Abb. 2) zeigen deutlich, daß im Benzol/Dicyan-Gemisch die Banden von NCCN bei 1300 K durch die von HCN ersetzt werden; gleichzeitig läßt sich Benzonitril nachweisen.

Mit dem Ziel, die hohe Reaktionstemperatur zu senken, wurden verschiedene Kupfer-Katalysatoren in Reihenversuchen getestet: Mit Cu/Al₂O₃ gelang eine Senkung um 700 K auf 600 K. Darüber hinaus zeigte sich, daß der Katalysator bei einer Temperatursteigerung auf 700 K plötzlich inaktiv und bei 800 K wieder aktiv wird – vermutlich als Folge einer vorübergehenden Belegung der aktiven Zentren mit Produkt oder mit unerwünschten Nebenprodukten.

Die Cyanierung von Benzol im präparativen Maßstab unter PES-optimierten Bedingungen (Standard-Apparatur, Cu/Al₂O₃, 10 Torr, 850 K) liefert bei einem Durchgang ca. 40 Gew.-% Benzonitril.

Eingegangen am 8. September 1977 [Z 112b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] 10. Mitteilung über instabile Zwischenprodukte in der Gaspause. – 9. Mitteilung: *H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, Angew. Chem.* 90, 985 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 12 (1978).

[2] Vorträge *H. Bock*, IUPAC-Kongress, Tokio 8. 8. 1977; *B. Solouki*, GDCh-Hauptversammlung, München 14. 9. 1977.

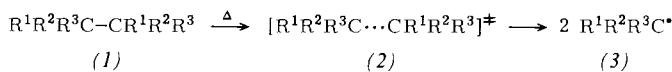
- [3] Stellvertretend für weitere Anwendungen sei die Ermittlung der Oxidierbarkeit von Molekülen angeführt, vgl. z.B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* 88, 705 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 699 (1976); H. Bock, W. Kain, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C 14 (1977).
- [4] G. J. Janz, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4529 (1952).

Diastereoselektive Radikalrekombination und unterschiedliche thermische Stabilität diastereomerer Kohlenwasserstoffe^[**]

Von Karl-Heinz Eichin, Kevin J. McCullough, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt^[*]

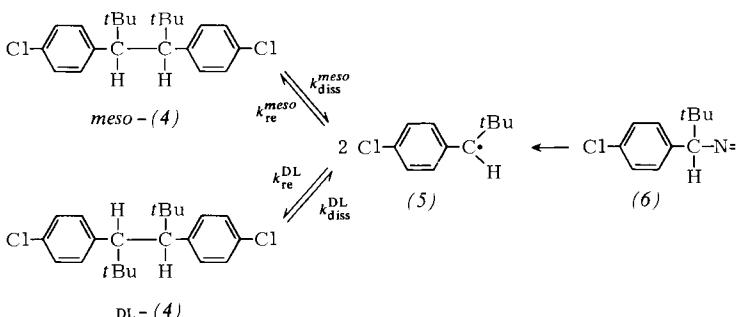
Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Geschwindigkeit der Dimerisation von einfachen Alkylradikalen in Lösung wird durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt^[1]; aus 1-Phenylethyl und 2-Phenyl-3-methylbutyl entstehen dabei die beiden diastereomeren Dimere jeweils im Verhältnis 1:1^[1a, 2]. Sperrige Alkylradikale wie Di-*tert*-butylmethyl oder Triisopropylmethyl sind dagegen beständig^[3] und dimerisieren nicht. Die Dimerisierung von Radikalen mittlerer Größe sollte daher über eine Aktivierungsschwelle verlaufen. Einen Hinweis hierauf brachte eine kinetische Studie der Thermolyse hochgespannter Alkane (1)^[4], aus der geschlossen wurde, daß im Übergangszustand (2) des homolytischen Zerfalls noch 40 % der Spannungsenthalpie von (1) erhalten bleibt.



Deshalb sollte auch die Dimerisierung von (3) zu (1) eine entsprechende Aktivierungsbarriere überwinden müssen; diastereomere Dimere (1) werden dann nicht mehr in statistischer

(4), aber keine α, p -Dimere^[5] liefern. Außerdem war die unterschiedliche thermische Stabilität der (4) entsprechenden nicht chlorsubstituierten Dimere sowie deren unterschiedliche Konformation durch röntgenographische^[7a] und NMR-Analyse^[7b] bekannt^[8]. Die Konfigurations- und Konformationsanalysen von (4) konnten daher analog zu^[6] durchgeführt werden.



Die Thermolyse von *meso*- und *DL*-(4) wurde in 1-Methylnaphthalin mit 10 Vol % Thiophenol kinetisch und präparativ untersucht. Bei 300°C entstanden aus *meso*-(4) 80 % und aus *DL*-(4) 75 % 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropan. Aus *meso*-(4) bildete sich daneben auch das stabilere *DL*-(4) durch Käfigrekombination^[9] (ca. 10 % nach 3 Halbwertszeiten), aus *DL*-(4) erhielten wir zusätzlich ca. 3 % eines Produktes, bei dem es sich um 1,2-Di(*p*-chlorphenyl)-3,3-dimethylbutan handeln könnte. Die Thermolyse von (4) verläuft demnach fast ausschließlich unter Spaltung der zentralen C—C-Bindung; der Käfigeffekt stört die kinetische Studie kaum. Die Zerfalls geschwindigkeit wurde bei jeweils 6 Temperaturen über einen Bereich von 50–60°C durch GC-Bestimmung der Konzentrationsabnahme von (4) ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1^[10].

Tabelle 1. Kinetik der Thermolyse von *meso*-(4) und *DL*-(4) in 1-Methylnaphthalin mit 10 Vol % Thiophenol.

(4)	ΔG^{\ddagger} (300°C) [kcal/mol]	$\Delta H^{\ddagger} \pm \sigma$ [a] [kcal/mol]	$\Delta S^{\ddagger} \pm \sigma$ [a] [cal/mol·K]	$k_{\text{rel}}(300^{\circ}\text{C})$ [b] [s ⁻¹]	$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ [c] [°C]
DL	39.4	50.0 ± 0.6	18.5 ± 0.9	≡ 1.0	301
<i>meso</i>	37.5	47.8 ± 1.0	18.0 ± 1.9	5.5	279

[a] Standardabweichung, $r > 0.999$; [b] $\sigma \pm 2.5\%$; [c] Temperatur für Halbwertszeit = 1 h.

Verteilung gebildet. Das Ausbeuteverhältnis wird durch die verschiedene Spannungsenthalpie der Diastereomere von (1) bestimmt. Wie experimentell nachgewiesen^[4], besitzen *meso*- und *DL*-Form von (1) mit $R^1 = \text{tert}$ -Butyl, $R^2 = \text{Cyclohexyl}$ und $R^3 = \text{H}$ unterschiedliche Spannungsenthalpie und thermische Stabilität. Deshalb sollten 1-Cyclohexyl-2,2-dimethylpropyl oder andere ähnlich sperrige Radikale diastereoselektiv rekombinieren.

Als Modellverbindungen für die Prüfung dieser Hypothese wählten wir 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropylradikale (5) und deren Dimere, *meso*- und *DL*-3,4-Di(*p*-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (4), weil die Radikale (5) wegen fehlender β -H-Atome nicht disproportionieren können^[1a] und wegen der Blockierung der *p*-Stellung nur die α, α -Dimere

Zur Bestimmung der Diastereoselektivität der Rekombination von (5) wurde 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethyl-1-azopropan (6) bei 135.2°C in *n*-Decan thermolysiert, wobei 98 % (4) im Verhältnis *DL*-(4):*meso*-(4) = 1.66 ± 0.05 durch GC-Analyse erfaßt wurden. Somit konnte erstmals die Diastereoselektivität einer Radikalrekombination nachgewiesen werden^[11]. Sie errechnet sich für die Rekombination von (5) zu $\Delta\Delta G^{\ddagger}(135.2^{\circ}\text{C}) = 0.4 \text{ kcal/mol}$. Versuche, die Temperaturabhängigkeit der Diastereomerenausbeute durch Photolyse von (6) bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, scheiterten bisher an der Photolabilität^[12] von (4) gegen 253.7 nm Licht.

Aus den Aktivierungsparametern der Thermolyse von *meso*- und *DL*-(4) errechnet sich für den homolytischen Zerfall $\Delta\Delta G^{\ddagger}(135.2^{\circ}\text{C}) = 2.0 \text{ kcal/mol}$. *DL*-(4) ist demnach entsprechend $\Delta\Delta G^0 = 2.4 \text{ kcal/mol}$ thermodynamisch stabiler als *meso*-(4). Da ΔS^{\ddagger} der Thermolyse von *meso*- und *DL*-(4) innerhalb des Meßfehlers konstant ist, ergibt sich für die beiden Diastereomere (4) ein Unterschied an Spannungsenthalpie von $\Delta\Delta H = 2.4 \text{ kcal/mol}$ – in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Kraftfeldrechnungen^[13] und den bekannten Strukturen^[6, 7].

Eingegangen am 11. August 1978 [Z 97]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt, Dipl.-Chem. K.-H. Eichin, K. J. McCullough [+], Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[+] Visiting Scholar der University of Strathclyde, Glasgow (Great Britain).

[**] Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 8. Mitteilung: G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, im Druck.