

- [1] 9. Mitteilung über instabile Zwischenprodukte in der Gasphase. – 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<sup>[1, 2]</sup>

Von Hans Bock, Bahman Solouki, Jörg Wittmann und Hans-Jürgen Arpe<sup>[\*]</sup>

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<sup>[3]</sup>: 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).

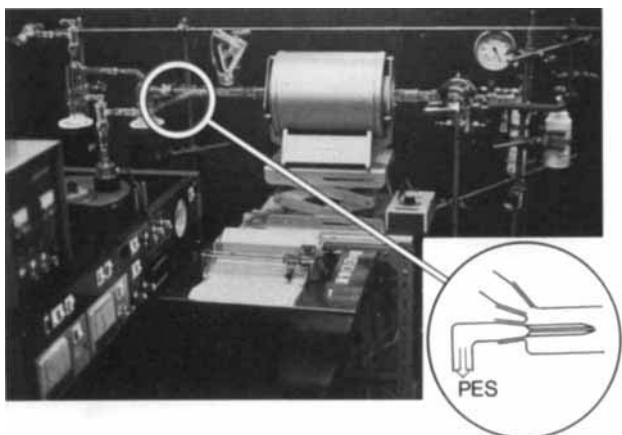
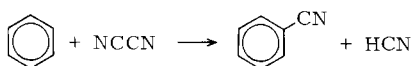


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen in präparativem Maßstab unter Variation von Druck und Temperatur [von rechts nach links: Stahl-Gasbomben (falls notwendig erwärmt), Mischkolben, regelbarer Ofen, Stauraum-Auslaß zum PE-Spektrometer, Kühlfallen, Ölpumpe].

In der Standardapparatur (Abb. 1) ermöglicht das in seiner Länge veränderbare Kapillar-Stauraumrohr, den Druck der bis zu 1500 K heißen Gase aus dem Reaktionsrohr bis  $10^3$  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<sup>[1]</sup> – Benzol mit Dicyan thermisch umgesetzt. Die PES-Analyse in 50 K-Schritten ergibt, daß die Reaktion<sup>[4]</sup>



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

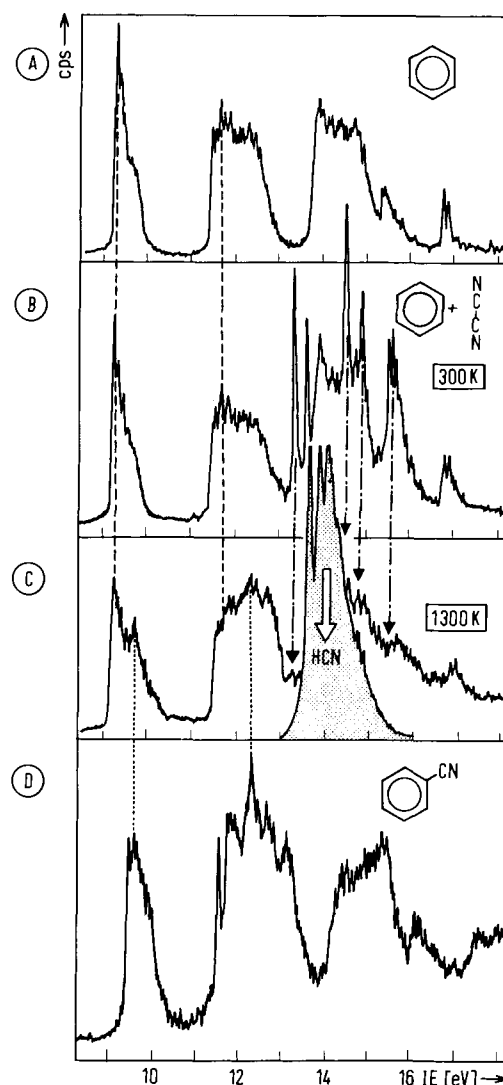


Abb. 2. PE-Spektren von Benzol (A), seinem Gemisch mit Dicyan bei 300 und 1300 K (B+C) sowie von Benzonitril (D) (Zuordnung:  $\downarrow$  HCN, ---- NCCN, — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, .... C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN).

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Gasphase. – 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.

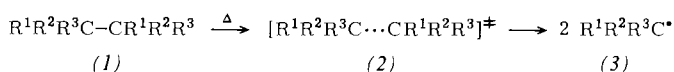
- [3] Stellvertretend für weitere Anwendungen sei die Ermittlung der Oxidierbarkeit von Molekülen angeführt, vgl. z. B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, Angew. Chem. 88, 705 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 699 (1976); H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem.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

## Diastereoselektive Radikalrekombination und unterschiedliche thermische Stabilität diastereomerer Kohlenwasserstoffe<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl-Heinz Eichin, Kevin J. McCullough, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt<sup>[\*]</sup>

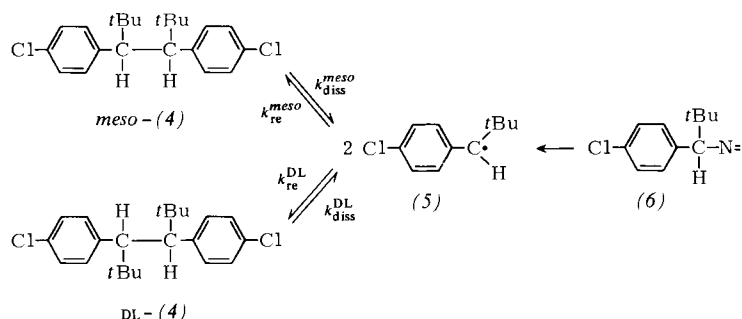
Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Geschwindigkeit der Dimerisation von einfachen Alkylradikalen in Lösung wird durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt<sup>[1]</sup>; aus 1-Phenylethyl und 2-Phenyl-3-methylbutyl entstehen dabei die beiden diastereomeren Dimere jeweils im Verhältnis 1 : 1<sup>[1a, 2]</sup>. Sperrige Alkylradikale wie Di-*tert*-butylmethyl oder Triisopropylmethyl sind dagegen beständig<sup>[3]</sup> 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)<sup>[4]</sup>, 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  $\alpha,\beta$ -Dimere<sup>[5]</sup> liefern. Außerdem war die unterschiedliche thermische Stabilität der (4) entsprechenden nicht chloresubstituierten Dimere sowie deren unterschiedliche Konformation durch röntgenographische<sup>[7a]</sup> und NMR-Analyse<sup>[7b]</sup> bekannt<sup>[8]</sup>. Die Konfigurations- und Konformationsanalysen von (4) konnten daher analog zu<sup>[6]</sup> 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<sup>[9]</sup> (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 Zerfallsgeschwindigkeit 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<sup>[10]</sup>.

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

(4)	$\Delta G^\ddagger$ (300°C) [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger \pm \sigma$ [a] [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ [a] [cal/mol·K]	$k_{rel}$ (300°C) [b] [s <sup>-1</sup> ]	$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ [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<sup>[4]</sup>, besitzen *meso*- und DL-Form von (1) mit  $\text{R}^1 = \text{tert-Butyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cyclohexyl}$  und  $\text{R}^3 = \text{H}$  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  $\beta$ -H-Atome nicht disproportionieren können<sup>[1a]</sup> und wegen der Blockierung der *p*-Stellung nur die  $\alpha,\alpha$ -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<sup>[11]</sup>. 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<sup>[12]</sup> 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  $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.4 \text{ kcal/mol}$  thermodynamisch stabiler als *meso*-(4). Da  $\Delta S^\ddagger$  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<sup>[13]</sup> und den bekannten Strukturen<sup>[6, 7]</sup>.

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.