

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER σ -ELEKTRONENVERTEILUNG UND DEN CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN

F. KORTE und H. HÖVER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn
und

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlighoven

(Received 29 January 1965)

Zusammenfassung—Reaktionen an Paraffinen führen gewöhnlich nicht zu einheitlich endständig substituierten Produkten, sondern zur statistischen Substitution der Wasserstoffatome. Es sind jedoch eine Reihe von Isomerisierungsreaktionen bekannt, die in guten Ausbeuten endständig substituierte Paraffine liefern. Zum qualitativen Verständnis dieser Reaktionen ist die Sonderstellung der primären C-Atome ausreichend. Es wird darüber hinaus ein Modell mit von innen nach aussen stetig ansteigender σ -Elektronenladungsdichte diskutiert, das ein detaillierteres Bild des Reaktionsgeschehens liefert. Die Theorie wird auf α -Olefine erweitert.

IN DER von Asinger *et al.*¹ und später von den Verfassern untersuchten Isomerisierung sekundärer Aluminiumalkyle tritt in Gegenwart von überschüssigem Diisobutyl-aluminiumhydrid und katalytischen Mengen Titansäuretetraäthylester schon bei 100°C eine Verschiebung des Metallatoms zum Kettenende hin ein. Befinden sich Alkylverzweigungen im Molekül, so erhält man alle theoretisch möglichen primären Aluminiumverbindungen. Der Anteil der einzelnen Isomeren an der Gesamtausbeute hängt dabei ab von der Stellung des Aluminiumatoms in der Ausgangsverbindung, sowie von der Art der Verzweigung.

Auch sekundäre Magnesiumverbindungen lassen sich zu primären isomerisieren. So lagert sich 2-Propylmagnesiumbromid in Gegenwart von Titan-tetrachlorid in 1-Propylmagnesiumbromid um.² In orientierenden Versuchen wurde auch die Wanderungsfähigkeit anderer Metallatome festgestellt.³

Katalysatoren vom Ziegler-Typus ermöglichen offenbar an der Kristalloberfläche Wasserstoffaustausch zwischen der Kohlenstoffkette und dem metallorganischen Komplex. Die Verfasser nehmen an, dass sich ein potentiell acider Katalysator HK bildet, an dem in der skizzierten Weise (Abb. 1) Isomerisierung stattfindet. Durch Austausch mit überschüssigem Aluminiumhydrid entsteht schliesslich primäres Aluminiumalkyl.⁴

Zur Deutung dieser Experimente wird ein Paraffin-Modell zur Diskussion gestellt, bei dem die σ -Elektronenladungsdichte zu den Kettenenden hin stetig zunimmt.

Auf die Verschiedenheit der endständigen C—C- und C—H-Bindungen von den

¹ F. Asinger, B. Fell und R. Jansen, *Chem. Ber.* **97**, 2515 (1964).

² G. D. Cooper und H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.* **27**, 1497, 3395 (1962).

³ E. W. Müller, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlighoven, unveröffentlicht.

⁴ H. Höver, H. Mergard und F. Korte, *Liebigs Ann.* im Druck.

Bindungen im Molekülinneren bei gesättigten Kohlenwasserstoffen ist bereits von mehreren Autoren hingewiesen worden.⁵

Zum Beispiel lassen sich die Bildungswärmen von Paraffinen durch einfache Addition der Inkremente nur in erster Näherung berechnen. Berücksichtigt man jedoch die Elektronendonator-Eigenschaften der Wasserstoffatome, so erhält man eine

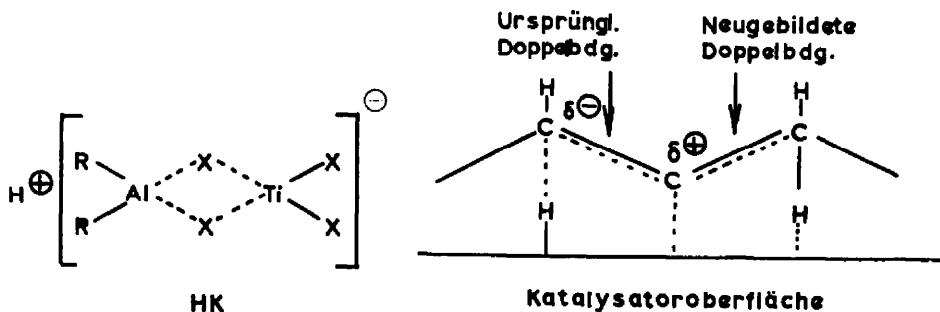


ABB. 1

bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Bindungsunterschiede ergeben sich dann aus der verschiedenen Zahl der Wasserstoffatome an den primären und sekundären C-Atomen, wie Sandorfy⁶ durch Anwendung einer modifizierten MO-Methode rechnerisch bestätigt hat.

Die rechnerische Auswertung der experimentell bestimmten Dipolmomente und Schwingungsfrequenzen gesättigter Kohlenwasserstoffe führt nach Bykow zu entsprechenden Resultaten.^{7,8}

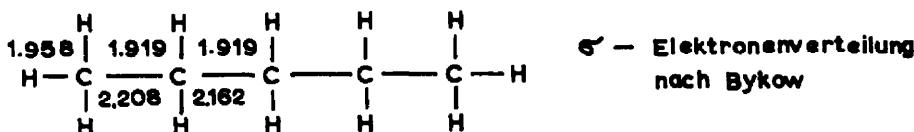


ABB. 2

Das von uns vorgeschlagene Modell geht über die von den genannten Autoren diskutierte Elektronenverteilung insofern hinaus, als es bereits im Bereich der sekundären C-Atome eine merkliche Zunahme der Ladungsdichte von innen nach aussen enthält.

Eine Ladungsverteilung dieser Art wird verständlich, wenn man von einer negativen Aufladung des Kohlenstoffgerüsts ausgeht.* Eine solche Aufladung wird durch die Elektronendonator-Eigenschaften der H-Atome verursacht.

* Private Mitteilung von Prof. Ruch und Dr. Schönhöfer, T. H. München.

⁵ Zusammenfassung bei G. Klopman, *Tetrahedron* 19 Suppl. 2, 111 (1963).

⁶ C. Sandorfy, *Canad. J. Chem.* 33, 1337 (1955).

⁷ G. W. Bykow, *J. Prakt. Chem.* (4) 16, 83 (1962); *Ibid.* (4) 23, 197 (1964).

⁸ A. A. Maryott und G. Birnbaum, *J. Chem. Phys.* 24, 1022 (1956); D. R. Lide und D. E. Mann, *Ibid.* 29, 914 (1958); D. R. Lide, *Ibid.* 33, 1514 (1960).

Aus der Analogie zu einem negativ aufgeladenen Metallstab folgt eine stetige Zunahme der Ladungsdichte in Richtung der Kettenenden. Die Anwendbarkeit dieses Modells ist nicht auf reine σ -Elektronensysteme beschränkt. Man kann vielmehr annehmen, dass sich die genannte Ladungspolarisation auch durch π -Systeme hindurch fortpflanzt.

Die quantenmechanische Behandlung dieses Phänomens sollte in der Weise geschehen, dass die Analogie zu dieser klassischen Ladungspolarisation schon in einer frühen Näherungsstufe sichtbar wird und dass der Potentialverlauf des C—C-Kettengerüsts als Parameterfunktion enthalten ist. Eine solche Theorie würde Vergleichsmöglichkeiten im Reaktionsverhalten ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe zulassen.

Postuliert man, dass diese Ladungsverteilung Ursache chemischer Reaktionen ist, so lässt sich eine Reihe von Reaktionen zwanglos erklären:

(a) Als Folge der erhöhten Ladungsdichte an den Kettenenden werden elektropositive Substituenten die Molekülenden bevorzugen. Auch bei der Annahme eines primär statistisch erfolgenden Angriffs bzw. einer statistischen Verteilung des Substituenten, ist bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen eine Umgruppierung in die obengenannte Anordnung zu erwarten.

Bei der Isomerisierung sekundärer Aluminiumverbindungen kann man daher annehmen, dass der Substituent in Richtung zunehmender Ladungsdichte an der Kohlenstoffkette entlang in die energetisch bevorzugte primäre Position gleitet. Zu diesem Reaktionstypus gehört auch die vor allem von Brown und Zweifel⁹ bearbeitete Borhydridisomerisierung. Es wird angenommen, dass die Verschiebung zum Kettenende unter Anteilnahme eines dimeren Diborankomplexes stattfindet.¹⁰ Als weitere Beispiele seien die Roelen-Reaktion genannt,¹¹ bei der aus innenständigem Olefin unter Hydroformylierungsbedingungen mit $\text{H}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ als Katalysator endständiger Aldehyd entsteht und die Isomerisierungen von Silanen.^{12,13}

(b) Die Basizität von Alkylaminen sollte mit wachsender Kettenlänge zunehmen, die Acidität von Carbonsäuren dagegen abnehmen. Dies trifft, wie Abb. 3 zeigt, in beiden Fällen zu.¹⁴

Die sprunghaften Änderungen der Dissoziationskonstanten beim Übergang von der Propionsäure zur Buttersäure und vom Methylamin-Trimethylbor zum Äthylamin-Trimethylbor lassen sich nach Brown durch Entropieänderungen bzw. sterische Effekte erklären.

(c) Der dirigierende Effekt von Alkyl- und Alkoxygruppen in Aromaten wird mit zunehmender Kettenlänge stärker werden. Eine schöne Bestätigung dieser Annahme liefert die Untersuchung von Robinson an Chinolmethylalkyläthern.¹⁵ In der Reihenfolge MeO 100, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 163, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ 180, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ 186, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$ 212

⁹ H. C. Brown, W. A. Benjamin, Inc., Publishers, New York, *Hydroboration* S. 140–147. und darin zitiert Originalliteratur.

¹⁰ H. C. Brown und A. W. Moerikofer, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3417 (1961).

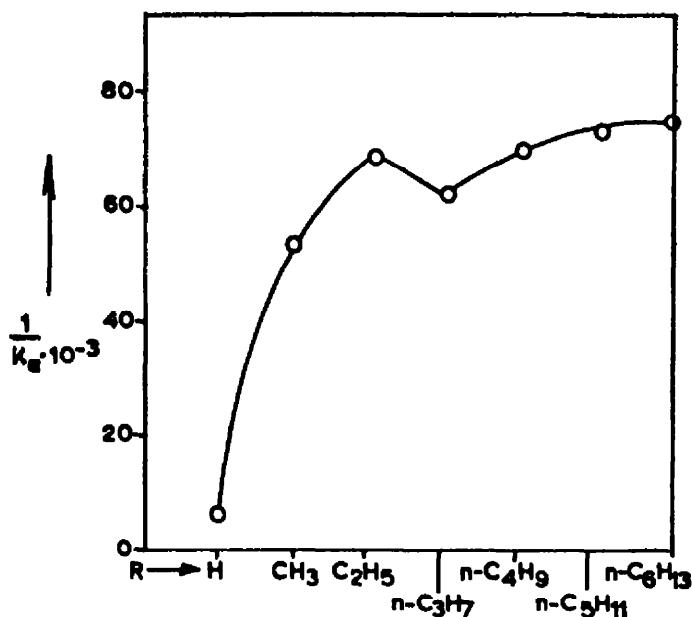
¹¹ O. Roelen, D. R. P. 849 548 (1938); J. Falbe, N. Huppes und F. Korte, *Chem. Ber.* **97**, 863 (1964) und darin zitierte Literatur.

¹² J. C. Saam und J. L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4104 (1958); J. L. Speier, J. A. Webster und G. H. Barner, *Ibid.* **79**, 974 (1957).

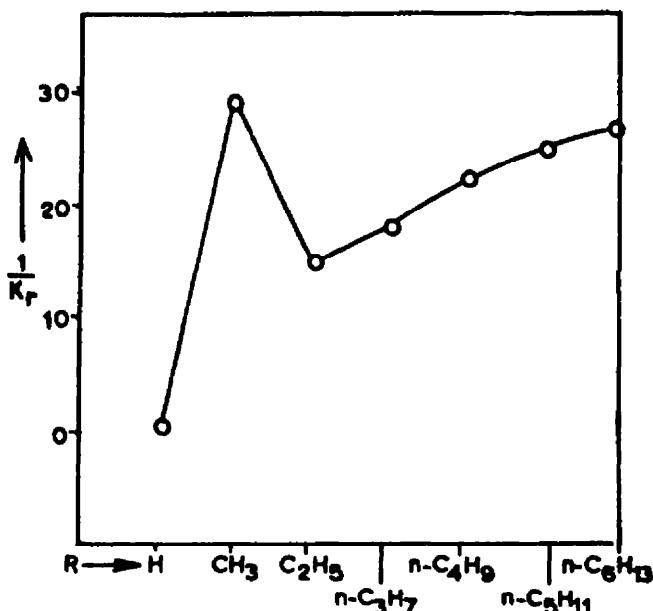
¹³ T. G. Selin und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1863 (1962).

¹⁴ H. C. Brown, M. D. Taylor und S. Sujishi, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2464 (1951).

¹⁵ Sir Robert Robinson, *J. Indian Chem. Soc.* **38**, 445 (1961). (Zusammenfassung älterer Arbeiten.)



Reziproke Dissoziationskonstanten normaler Carbonsäuren R-COOH bei 25°C nach H. C. Brown



Reziproke Dissoziationskonstanten der Additionsverbindungen primärer Amine mit (CH₃)₃B nach H. C. Brown

erhält man bei der Nitrierung zunehmend in 3-bzw. 5-Stellung substituiertes Produkt (Abb. 4).

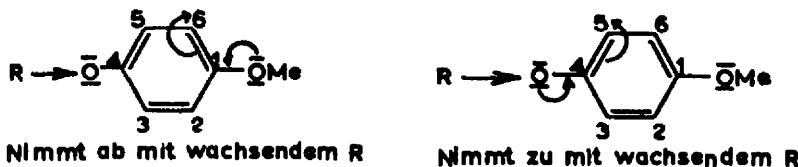


ABB. 4

(d) Die Dipolmomente der α -Olefine sollten mit zunehmender Länge der Alkylgruppe zunehmen. Geiseler und Pilz¹⁶ haben gezeigt, dass zwar ein alternierender Effekt vorhanden ist, jedoch im Mittel ein Anwachsen der Momente gegen einen Grenzwert stattfindet, der etwa beim α -Dodecen liegt (Abb. 5).

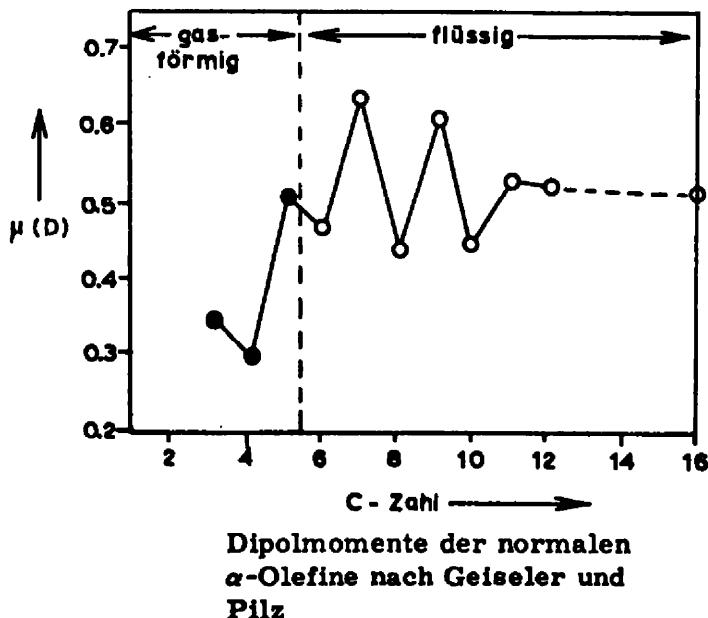


ABB. 5

(e) Bisher durch Hyperkonjugation und induktiven Effekt verständlich gemachte Reaktionen lassen sich in einfacher Weise erklären, z.B. die polaren Additionen an endständige Doppelbindungen nach Markownikow, Additionen von Radikalen nach der Kharasch-Regel (Anti-Markownikow), usw.

Zukünftige Arbeiten gelten den Verschiebungsmechanismen und Wanderungsfähigkeiten weiterer Substituenten, der direkten Substitution an primären C-Atomen sowie den Reaktivitätsunterschieden der sekundären H-Atome innerhalb einer Kohlenwasserstoffkette.

¹⁶ G. Geiseler und E. Pilz, *Chem. Ber.* 95, 96 (1962).