

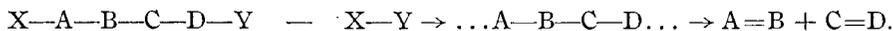
134. Rudolf Criegee: Ein allgemeiner Mechanismus der Spaltung von Kohlenstoff-Ketten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. März 1935.)

Es ist eine weit verbreitete Anschauung, daß nicht nur die thermische, sondern auch die chemische Spaltung von Kohlenstoff-Ketten stets an solchen C—C-Bindungen einsetzt, deren Festigkeit aus irgendwelchen Gründen — z. B. infolge benachbarter Doppelbindungen — als besonders locker angesehen wird. Abgesehen davon, daß es bei komplizierten Molekülen keine Möglichkeit gibt, die Bindungs-Energie einer einzelnen Bindung exakt zu berechnen — abgesehen von dem Fall der Radikal-Dissoziation, bei dem die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten Aussagen gestattet —, ist es ja gar nicht gesagt, daß unter mehreren möglichen Spaltungen eines Moleküls gerade diejenige am schnellsten, und damit als Hauptreaktion, verläuft, die thermodynamisch am begünstigsten erscheint. Ja, gerade die Tatsache, daß ein Molekül je nach den angewandten Bedingungen an verschiedenen Stellen zerbrechen kann, es also eine Spezifität der zur Spaltung führenden Reaktionen in bezug auf bestimmte Gruppen in dem Molekül gibt, widerlegt das Vorhandensein einer infolge ihrer Schwäche zum Zerfall prädestinierten Bindung.

Wenn also auch ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Bindefestigkeit im unversehrten Molekül und Ort der Spaltung gelegnet werden muß, so ist es doch selbstverständlich, daß im Verlaufe der zur Spaltung führenden Reaktion ein Stadium durchlaufen werden muß, bei dem eine Bindung nicht mehr stabil ist und daher zerfällt. So sollen nach O. Schmidt¹⁾ im Verlaufe jeder Spaltungsreaktion Doppelbindungen entstehen, denen zufolge in der Nachbarschaft eine einfache Bindung so schwach wird, daß an dieser Stelle eine Radikal-Dissoziation erfolgt. Es soll hier nicht erörtert werden, ob eine solche Annahme in der Lage ist, den komplizierten Mechanismus der Zucker-Spaltung, die doch unter ganz anderen Bedingungen vor sich geht als die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen, zu erklären²⁾. Vielmehr soll gezeigt werden, daß es mindestens noch einen anderen, sehr allgemeinen Mechanismus gibt, der zur Spaltung von C—C-Bindungen führt, und kurz folgendermaßen formuliert werden kann: Entfernt man in beliebigen Molekülen zwei in 1.4-Stellung befindliche Atome oder Gruppen, so zerfällt das Rumpf-Molekül zwischen den Atomen 2 und 3:



Anders ausgedrückt: 1.4-Diradikale sind nicht existenzfähig, sondern stabilisieren sich unter Spaltung zwischen den Atomen 2 und 3.

Nach einer sehr berechtigten Forderung von W. Hückel³⁾ ist es nun nur dann erlaubt, derartige nicht isolierte und wahrscheinlich nicht isolierbare Reaktions-Stadien — das Wort „Stoff“ für diese 1.4-Diradikale ist mit Absicht vermieden — als Zwischenprodukte anzunehmen, wenn man ihr Entstehen bei einer größeren Anzahl von möglichst verschiedenen Reaktionen

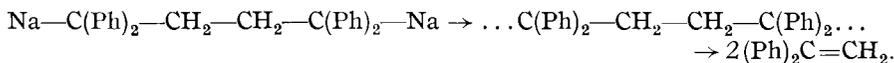
¹⁾ B. 68, 60 [1935]; besonders S. 63, Absatz 2.

²⁾ vergl. C. Neuberg, B. 68, 505 [1935].

³⁾ Theoretische Grundlagen d. Organ. Chemie, 1. Aufl., Leipzig 1931, Bd. I, S. 234.

erwarten kann und sich die Art der Folge-Reaktion in allen Fällen als gleich erweist. Die aufgestellte Hypothese soll daher an Hand einer Reihe verschiedener, schon bekannter, aber noch nicht im Zusammenhang betrachteter Spaltungs-Reaktionen gestützt werden.

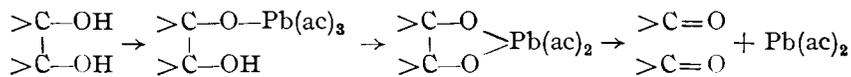
1) Wittig⁴⁾ versuchte im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Radikal-Spaltung und Ring-Spannung die Herstellung 1.4-Diradikalen durch vorsichtige Herausnahme von Alkalimetall aus 1.4-dialkali-substituierten Butanen. In allen Fällen trat auch unter den mildesten Bedingungen Molekül-Spaltung ein:



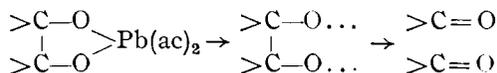
2) Schon vor längerer Zeit versuchte Hamonet⁵⁾ die Darstellung von Cyclobutan durch Halogen-Entzug aus 1.4-Dijod-butan. Statt des cyclischen Kohlenwasserstoffs erhielt er nur Äthylen. Daß bei dieser Spaltung Cyclobutan als Zwischenprodukt auftritt, erscheint unter den außerordentlich milden Bedingungen als ausgeschlossen. Vielmehr muß man als Zwischenphase ein 1.4-Diradikal annehmen:



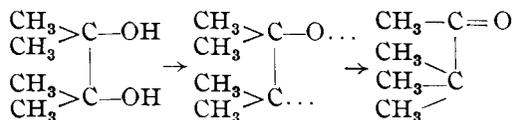
3) Die Untersuchung des Reaktions-Mechanismus der Glykol-Spaltung mit Bleitetraacetat führte Criegee, Kraft und Rank⁶⁾ zu folgendem Reaktions-Schema⁷⁾:



Dabei blieb die letzte Reaktions-Stufe, in der erst die Spaltung der C—C-Bindung steckt, völlig rätselhaft. Nimmt man aber an, daß die Tendenz des vierwertigen Bleis, in den zweiwertigen Zustand überzugehen, zu einer Abspaltung von Bleidiacetat aus dem cyclischen Zwischenprodukt führt, so hinterbleibt ein Molekül-Torso mit freien Valenzen in 1.4-Stellung, der nach der aufgestellten Hypothese zwischen den beiden C-Atomen zerfallen muß:



4) Nach Tiffeneau kann man die Pinakolin-Umlagerung über ein 1.3-Diradikal hinweg formulieren:



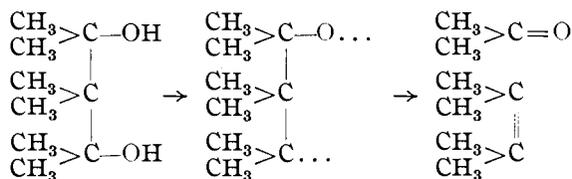
⁴⁾ Wittig u. Lupin, B. **61**, 1627 [1928]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 7 [1928]; Wittig u. Waltnitzki, B. **67**, 667 [1934].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 789 [1901].

⁶⁾ A. **507**, 159 [1933].

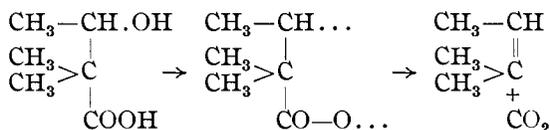
⁷⁾ Ein Gleiches gilt wahrscheinlich für die Glykol-Spaltung mit Überjodsäure nach Malaprade; vergl. Sitz.-Ber. Ges. Beförd. gesamt. Naturwiss. Marburg **69**, 25 [1934] (C. **1934**, II 2515).

Denkt man sich zwischen die beiden die OH-Gruppen tragenden C-Atome des Pinakons ein weiteres C-Atom eingeschoben, so müßte das dabei entstehende 1.3-Diol beim Wasser-Verlust unter der Einwirkung verd. Säuren ein 1.4-Diradikal liefern, das sich nicht, wie die hypothetischen 1.3-Diradikale unter Umlagerung, sondern unter Molekül-Spaltung stabilisieren sollte:



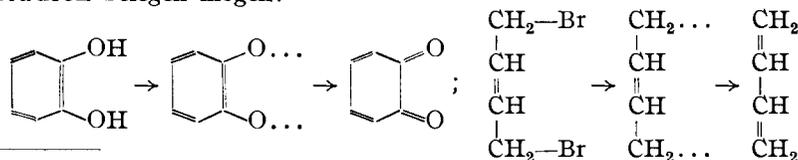
In der Tat wurde diese Spaltung bereits 1907 von Slawjanow⁸⁾ entdeckt, ohne allerdings bisher Beachtung gefunden zu haben.

5) β -Oxy-säuren geben bei der Wasser-Abspaltung normalerweise α, β -ungesättigte Säuren. Wird diese Art der Wasser-Abspaltung dadurch verhindert, daß die α -ständigen H-Atome durch Alkylgruppen ersetzt werden, so erfolgt unter dem Einfluß von verd. Säuren eine Abspaltung von Kohlendioxyd, die ebenfalls unter Zwischenbildung von 1.4-Diradikalen deutbar ist:



6) Auch bei der Verkrackung von gesättigten Kohlenwasserstoffen spielen nach den Ansichten von L. S. Kassel⁹⁾ 1.4-Diradikale eine Rolle, wofür der Zerfall des Butans in Wasserstoff und Äthylen spricht¹⁰⁾.

Diese Beispiele mögen genügen. Wesentlich ist, daß erstens die Herstellung der 1.4-Diradikale nach vollkommen verschiedenen Methoden erfolgt, nämlich durch Entzug von Alkalimetall, durch Entfernung von Halogen, durch Wasserstoff-Abspaltung mit Bleitetraacetat oder Überjodsäure, durch Wasser-Abspaltung mit verd. Säuren oder schließlich durch thermische Dehydrierung, und daß zweitens der Typ der entstehenden Diradikale verschieden ist, nämlich $\dots \text{C} . \text{C} . \text{C} . \text{C} \dots$, $\dots \text{C} . \text{C} . \text{C} . \text{O} \dots$ und $\dots \text{O} . \text{C} . \text{C} . \text{O} \dots$. Das sind bei ausschließlicher Betrachtung der C-, H-, O-haltigen Verbindungen alle denkbaren Typen, die zur Spaltung einer C—C-Bindung Veranlassung geben können. Rein formal gesehen, ist übrigens die 1.4-Abspaltung als Vorstufe einer C—C-Spaltung nichts Neues, denn man weiß schon lange, daß eine von zwei Doppelbindungen auf diese Weise leicht gesprengt wird, wie die Dehydrierung von Brenzcatechin zu *o*-Chinon oder die Rückverwandlung von β -Butadien- α, δ -dibromid mit Zink in Butadien belegen mögen:



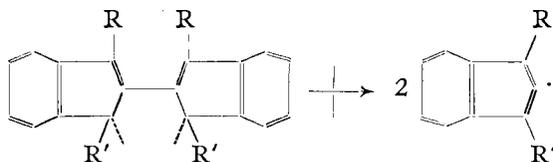
⁸⁾ C. 1907, II 134.

⁹⁾ Journ. chem. Physics 1, 749 [1933].

¹⁰⁾ Beim Butan stellen die durch „1.4-unsaturation“ entstandenen Spaltprodukte nur 5% der gesamten Spaltprodukte dar; bei Hexan aber bereits 60%.

Daß in diesen Fällen eine „Spaltung“ so leicht erfolgt, liegt nicht daran, daß eine Doppelbindung thermisch weniger fest ist als zwei einfache Bindungen, sondern vielmehr daran, daß infolge der Doppelbindung die Reaktionsfähigkeit der OH-Wasserstoffatome des Brenzcatechins und der Halogenatome des Dibromids wesentlich gesteigert ist, wodurch die Bildung des Diradikals, nicht aber seine stets erfolgende Stabilisierung erleichtert wird. Damit wird nun wieder der Ausgangspunkt der Überlegungen erreicht. In allen gebrachten Beispielen besteht keinerlei Grund zu der Annahme, daß die gespaltene C—C-Bindung irgendwie thermisch lockerer wäre als irgendeine andere C—C-Bindung in den betreffenden Molekülen. Im Gegenteil ist beispielsweise beim Wittigschen Tetraphenyl-butan gerade die Bindung zwischen C₁ und C₂ bzw. C₃ und C₄ nach den üblichen Anschauungen schwächer als diejenige zwischen C₂ und C₃, an welcher die Spaltung erfolgt. Ganz besonders die Glykol-Spaltung, bei der die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit vom Molekülbau am eingehendsten untersucht ist⁶⁾7), hat gezeigt, daß die Spaltungs-Geschwindigkeit nicht von der Festigkeit der zu spaltenden Bindung abhängt, sondern von ganz anderen Faktoren, vor allem von der räumlichen Lage der OH-Gruppen und von der Leichtigkeit, mit der diese mit den Oxydationsmitteln unter Bildung der Zwischenprodukte in Reaktion treten. Das Schloß zur Öffnung der C—C-Bindung liegt in den OH-Gruppen.

Zwei Einwände sind gegen die aufgestellte Hypothese möglich: Einmal gibt es stabile Verbindungen, denen man die Konstitution von 1.4-Diradikalen — wenigstens als eine der möglichen tautomeren Formen — zuschreibt, nämlich die Rubene von Moureu und Dufraise¹¹⁾:



In diesem Fall ist aber eine Stabilisierung unter Molekül-Spaltung unmöglich, weil als Spaltprodukte cyclische Allene auftreten müßten, deren Existenz aus sterischen Gründen unmöglich sein dürfte.

In anderen — wenn auch seltenen — Fällen führt die Abspaltung von Atomen aus 1.4-Stellung statt zur Spaltung zur Bildung von Cyclobutan-Derivaten oder β -Lactonen. Es wird das Ziel experimenteller Untersuchungen sein müssen, die Voraussetzungen in der Konstitution und in den Reaktions-Bedingungen festzulegen, unter denen Spaltung einerseits, Ringschluß zum Vierring andererseits erfolgt.

Es soll keinesfalls behauptet werden, daß eine Molekül-Spaltung stets über 1.4-Diradikale verlief, doch scheint dieser Mechanismus gerade in den Fällen, in denen die zu spaltende Bindung nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch als fest gilt, recht häufig die beste Erklärung zu bieten und läßt uns eine Reihe unzusammenhängender und oft schwer verständlicher Spaltungs-Reaktionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachten.

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **54**, 837 [1933]; vergl. Schönberg, B. **67**, 633 [1934].