

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXI<sup>1)</sup>**Zusammenhänge zwischen thermischer Stabilität und Spannung nichtsymmetrisch hochverzweigter Kohlenwasserstoffe***Siegfried Hellmann, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüdardt\**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

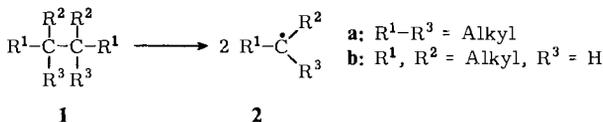
Eingegangen am 28. Oktober 1982

Die thermische Zerfallsreaktion von 20 Kohlenwasserstoffen **3** zu den Radikalen **4** und *tert*-Butylradikalen (**5**) wurde präparativ und kinetisch untersucht. Die früher für die thermische Spaltung symmetrisch substituierter C–C-Bindungen festgestellten quantitativen Beziehungen zwischen den freien Aktivierungsenthalpien und den Spannungsenthalpien können auf unsymmetrisch substituierte C–C-Bindungen übertragen werden. Die Einführung des Begriffs der „Dissoziationsspannung“ (Differenz von Grundzustandsspannung und Restspannung in den radikalischen Bruchstücken) hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Durch einfache Kraftfeldrechnungen kann nun die thermische Spaltungsgeschwindigkeit der meisten einfachen aliphatischen CC-Bindungen vorausgesagt werden.

**Thermolabile Hydrocarbons, XXI<sup>1)</sup>****Relationships between Thermal Stability and Strain of Non-Symmetrical Highly Branched Hydrocarbons**

The pyrolysis reaction of 20 hydrocarbons **3** into radicals **4** and *tert*-butyl radicals was investigated by product analysis and kinetics. It is shown that the same relationships between the free enthalpies of activation and the strain energies observed earlier for the cleavage of symmetrically substituted CC bonds are valid for the cleavage of unsymmetrical substituted bonds. The introduction of the new concept „strain energy of dissociation“ (difference in strain between the ground state **3** and the residual strain in the radical fragments **4** and **5**) has proven to be particularly useful. It is now possible to predict the rate of homolytic cleavage of almost all simple CC bonds by force field calculations.

In früheren Publikationen haben wir am Beispiel der symmetrischen Kohlenwasserstoffe **1**<sup>2)</sup> und **2**<sup>3)</sup> gezeigt, daß lineare Beziehungen zwischen der thermischen Stabilität und der Spannungs-



enthalpie  $H_{\text{sp}}$  der Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Form (1) bestehen,

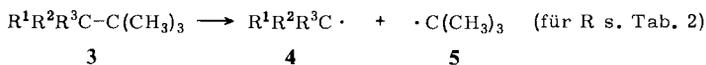
$$\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = -a \cdot H_{\text{sp}} + \text{Const.} \quad (1)$$

wobei  $\Delta G^\ddagger$  (300°C) die aus den kinetischen Daten der Thermolyse für 300°C berechnete freie Aktivierungsenthalpie ist und  $H_{sp}$  die auf 25°C normierte Spannungsenthalpie. Diese erhält man als Differenz der experimentell bestimmten oder mit dem Kraftfeld MM2 von Allinger<sup>4a)</sup> berechneten Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$  und den mit den Inkrementen „single conformation“ von v. R. Schleyer berechneten Normwerten<sup>4b)</sup>  $\Delta H_f^N$ <sup>5)</sup>. Da die Thermolysereaktion durch homolytische Spaltung der zentralen C–C-Bindung unter Bildung von tert. Alkylradikalen **2a** aus **1a** sowie sek. Alkylradikalen **2b** aus **1b** erfolgt, entspricht die Konstante in Gl. (1) den freien Enthalpien  $\Delta G^\ddagger$  der entsprechenden ungespannten C–C-Bindungen<sup>5)</sup>. Aus diesen können die Bindungsdissoziationsenthalpien  $\Delta H_D$  mit Hilfe der mittleren Aktivierungsentropien  $\bar{\Delta S}^\ddagger$  der Thermolysereaktionen berechnet werden<sup>1,6)</sup>. Diese Analyse wird allerdings dadurch erschwert, daß in beiden Reihen einige auf den ersten Blick unerwartet große Abweichungen der Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  vom Normwert auftreten, deren halbquantitative Interpretation allerdings inzwischen möglich ist<sup>1,6,7)</sup>. Vor allem eine Behinderung der internen Rotation in den hochverzweigten Alkanen, die als strukturabhängiges Phänomen nicht direkt mit der Gesamtspannung korreliert<sup>8)</sup>, kann im Zuge der Thermolyse nachlassen und damit die Aktivierungsentropie erhöhen. Die verminderte Rotationsfreiheit beeinflusst außerdem die Molwärmern und insbesondere deren Temperaturfunktion, so daß auch  $C_p^\ddagger$ - und  $\Delta H^\ddagger$ -Werte ungewöhnliche Temperaturabhängigkeiten zeigen. Folglich läßt sich an den bei sehr unterschiedlichen Thermolysetemperaturen gewonnenen Meßdaten keine isokinetische Beziehung nachweisen. Weil sich die individuellen Abweichungen im Entropie-Term „ $T\Delta S^\ddagger$ “ und im temperaturabhängigen Enthalpie-Term „ $\int C_p^\ddagger dT$ “ teilweise kompensieren (Kompensationseffekt<sup>9)</sup>), läßt sich eine lineare Beziehung zwischen  $\Delta G^\ddagger$ -Werten bei einer Vergleichstemperatur (300°C) und der Spannungsenthalpie  $H_{sp}$  (25°C) aufzeigen.

Die Abweichung der Steigung  $a \approx 0.65$  in Gl. (1) vom Wert 1 ist teilweise durch den Kompensationseffekt verursacht<sup>9)</sup>, teilweise durch Restspannung in den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen **2**. Bessere Korrelationen und insbesondere näher an den Wert 1 herankommende Steigungen  $a$  stellt man daher fest, wenn man in Gl. (1) anstelle der Grundzustandsspannung  $H_{sp}$  der Kohlenwasserstoffe **1** die sogenannte Dissoziationsspannung  $D_{sp}$  einführt<sup>10a)</sup>, das ist die Differenz an Spannungsenthalpie von **1** und der Restspannung der beiden bei der Dissoziation entstehenden freien Radikale **2**.

Anfangs wurde die Spannungsenthalpie der Radikale **2** durch die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe  $R^1R^2R^3CH$ <sup>10a,11)</sup> ausgedrückt, neuerdings kann sie aber auch durch Kraftfeldberechnungen ermittelt werden<sup>12)</sup>. Mit diesem Verfahren wurde inzwischen auch das Thermolyseverhalten Phenyl- (**1**,  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = \text{Alkyl}$ ,  $R^3 = \text{Alkyl}$ , H)<sup>2,7)</sup> und Cyan-substituierter Ethane (**1**,  $R^1 = CN$ ,  $R^2, R^3 = \text{Alkyl}$ )<sup>6,13)</sup> erfolgreich analysiert. Insbesondere konnten die früher festgestellten<sup>5)</sup> Diskrepanzen in den Steigungen der Korrelationen der reinen Alkane einerseits und der Phenyl-substituierten Derivate andererseits durch Entwicklung von Phenylparametern für das Kraftfeld MM2<sup>14)</sup> beseitigt werden.

Während sich unsere bisherigen Arbeiten mit der homolytischen Spaltung symmetrisch substituierter CC-Bindungen in „Ethanen“ befaßt haben<sup>5)</sup>, berichten wir nun über die Thermolyse nichtsymmetrisch substituierter Alkane der allgemeinen Formel **3**.



Diese Verbindungsklasse wurde ausgewählt, weil zu erwarten war, daß die zentrale CC-Bindung zur *tert*-Butylgruppe unter Bildung der beiden Radikale **4** und **5** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt homolytisch gespalten wird. Der enorm große Struktureinfluß auf die Reaktivität dieser Reaktion<sup>5)</sup> führt zu erstaunlich hoher Selektivität bei der Bindungsspaltung. Außerdem verhindert die Symmetrie der *tert*-Butylgruppe, daß konformative Effekte um die zu spaltende

CC-Bindung eine Rolle spielen<sup>7)</sup>. Die Arbeit soll zeigen, ob die früher abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten<sup>1,5)</sup> allgemein zur Voraussage der thermischen Stabilität von Kohlenstoffgerüsten herangezogen werden können.

Die Synthesen der Verbindungen **3**, ihre Strukturanalysen und Spannungsverhältnisse sind vorstehend<sup>15)</sup> beschrieben.

Zur Prüfung des Zerfallswegs der Kohlenwasserstoffe **3** wurden für eine Reihe typischer Vertreter Produktanalysen durchgeführt. Die Thermolyse wurde hierfür über 10 Halbwertszeiten in Mesitylen und in Tetralin vorgenommen, um sicherzustellen, daß bei der Gaschromatographie (GC) keine Produkte unter dem breiten Solvenspeak verschwinden. Die Ausbeuten in den beiden Solventien waren kaum unterschiedlich und sind in Tab. 1 als Mittelwerte aufgeführt. Die qualitative Analyse wurde durch Retentionszeitvergleich mit Vergleichsproben vorgenommen, die quantitative Analyse mit internem Standard<sup>16)</sup>.

Hauptprodukt war in allen untersuchten Beispielen der Tab. 1 der vom Radikal **4** abgeleitete Kohlenwasserstoff  $R^1R^2R^3CH$ . Bei der Thermolyse von **3f** und **g** war dieses Produkt zu flüchtig, um eine quantitative Analyse zu gestatten. Wichtig ist die Feststellung, daß bei keiner der isopropylsubstituierten Verbindungen (**3f**, **g**, **r** oder **u**) das Produkt  $R^1R^2CH-t-C_4H_9$  nachweisbar war, das nach homolytischer Abspaltung eines Isopropylrestes aus **3** zu erwarten gewesen wäre.

Tab. 1. Produkte der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe **3** in Mesitylen und Tetralin<sup>a)</sup> in mol/mol **3**

Verbindung	<b>3h</b>	<b>3l</b>	<b>3p</b>	<b>3r</b>	<b>3s</b>	<b>3t</b>	<b>3u</b>
$R^1R^2R^3CH$	0.76	0.89	0.82	0.79	0.89	0.89	0.96 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Nahezu gleiche Ergebnisse in den beiden Lösungsmitteln. – <sup>b)</sup> Unter Zusatz von 15% Thiophenol.

Zur Bestimmung der Zerfallskonstanten bei verschiedenen Temperaturen wurde die Ampullentechnik mit quantitativer gaschromatographischer Verfolgung der Konzentrationsabnahme von **3** verwendet, wie früher beschrieben<sup>2,3)</sup>. Als Solvens diente Mesitylen oder Tetralin. Mit einer nennenswerten Störung durch den Käfig-Effekt war aufgrund früherer Erfahrungen<sup>2,3)</sup> in diesem Temperaturbereich nicht zu rechnen. Die oberhalb 360°C durchgeführten Thermolysereaktionen dürften in der Gasphase abgelaufen sein. In den Eyring-Diagrammen macht sich ein Übergang von der flüssigen Phase zur Gasphase nicht bemerkbar. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Eyring-Parameter erfolgte mit statistischer Fehleranalyse unter Eliminierung von Ausreißern und statistischer Wichtung der Einzelmessungen zur Berechnung der Eyring-Parameter unter Verwendung des Rechenprogramms KINETIK 80<sup>17)</sup>. Bei den Kohlenwasserstoffen **3b**, **h**, **i**, **k**, **s**, **t** und **u**, die zwei absplaltbare gleichwertige *tert*-Butylgruppen tragen, wurde die experimentell gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  zur Berechnung der Eyring-Parameter durch 2 geteilt.  $k_{exp}$  von **3l** wurde entsprechend durch 3 dividiert.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen finden sich zusammen mit den früher berechneten Spannungsenthalpien  $H_{sp}$  der Verbindungen **3** und mit deren Dissoziationsspannung  $D_{sp}^*$  (s. u.) in Tab. 2.

Tab. 2. Kinetik der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe  $3R^1R^2R^3C-C(CH_3)_3$  in Mesitylen oder Tetralin

Nr.	R <sup>1</sup> a)	R <sup>2</sup> a)	R <sup>3</sup> a)	n <sup>b</sup> / Solvens <sup>c</sup>	T/ $\Delta T$ <sup>d</sup>	$\Delta H^\ddagger \pm \sigma$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ [e.u.]	$\Delta G^\ddagger$ (300°C) [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$H_{sp}^\circ$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$D_{sp}^{*e}$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]
3a	H	H	H	g/h)	600/g)	80.4(g)	14.5(g)	72.1(g)	0.2(m)	0
3b	tBu	H	H	5/T	493/28	73.6 ± 1.4	17.4 ± 1.9(h)	63.7(h)	6.63	6.5
3c	Me	Me	H	g/h)	516/g)	71.4(g)	13.0(g)	64.0(g)	3.8(m)	3.8
3d	Et	Me	H	h/h)	517/h)	70.8(h)	12.2(h)	63.8(h)	5.3(n)	5.1
3e	Et	Et	H	3/M	469/47	50.9 ± 0.7	-8.7 ± 0.9	55.9	7.8	7.7
3f	iPr	Me	H	5/M	465/45	62.1 ± 1.2	6.9 ± 1.6	58.2	7.8	6.7
3g	iPr	Et	H	3/T	455/51	67.1 ± 0.3	14.9 ± 0.4	58.6	10.7	9.9
3h <sup>k</sup> )	tBu	Me	H	6/T	416/49	68.8 ± 0.9	21.3 ± 1.4(h)	56.6(h)	13.9	11.9
3i <sup>l</sup> )	tBu	Et	H	3/T	392/35	63.6 ± 2.1	17.2 ± 3.2(h)	53.7(h)	17.3	15.6
3k	tBu	tBu	H	2/M	344/16	60.5	19.8(h)	49.2(h)	23.1	18.3
3l <sup>20)</sup>	Me	tBu	H	5/M	237/55	47.7 ± 0.8	14.8 ± 1.7(h)	39.2(h)	37.1	30.3
3m <sup>2)</sup>	Me	Me	Me	h)	473/2	67.4	13	60	6.9	6.6
3n	Et	Me	Me	3/M	448/35	66.3 ± 2.0	14.6 ± 2.8	57.9	10.0	8.9
3o	Et	Et	Me	3/T	422/46	63.4 ± 1.0	14.2 ± 1.4	55.3	13.2	11.2
3p	Et	Et	Et	3/T	390/41	63.4 ± 0.1	18.6 ± 0.2	52.8	17.1	13.7
3q <sup>k</sup> )	iPr	Me	Me	4/T	406/37	71.8 ± 2.7	28.5 ± 3.9	55.4	14.4	11.5
3r <sup>l</sup> )	iPr	Et	Me	3/T	374/35	61.9 ± 2.6	18.5 ± 4.0	51.3	18.7	15.3
3s	tBu	Me	Me	4/M	342/54	61.6 ± 3.0	21.8 ± 4.9	49.1	21.6	17.5
3t	tBu	Et	Et	4/T	271/39	52.2 ± 0.1	17.8 ± 0.2	42.0	34.4	26.4
3u	tBu	tBu	Me	5/M <sup>m</sup> )	254/51	49.8 ± 1.8	16.5 ± 3.5	40.3	36.1	28.1

a) Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, iPr = 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, tBu = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. - b) Anzahl der kinetischen Messungen. - c) M = Mesitylen, T = Tetralin. - d) T = Temperatur für  $\tau_{1/2} = 1$  h in °C,  $\Delta T$  = Temperaturbereich der kinetischen Messungen in °C. - e) Aus  $\Delta H_f^\circ$  (g) nach MM2-Rechnung<sup>4,15</sup>);  $D_{sp}^* = H_{sp} - H_{sp}(\text{Me}_2\text{CH}) - H_{sp}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CH})$  zur Korrektur der in den radikalischen Bruchstücken verbleibenden Restspannung. - f) Gasphase. - g) Aus Lit. 16). - h) Zur statistischen Korrektur  $n$  gleichwertiger *tert*-Butylgruppen wurden die Eyring-Parameter unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = k_{exp}/n$  berechnet. - i) Aus Lit. 19). - j) Teilweise Messungen im Gemisch von **3h** und **g**. - k) Teilweise Messungen im Gemisch von **3i** und **r**. - l) Zusatz von 15% Thiophenol. - m) Aus  $\Delta H_f^\circ$  (g) exp.: s. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, J. D. Cox und G. Pilcher, Academic Press, London, New York 1970.

Im Vergleich zu unseren früheren Arbeiten zur Kohlenwasserstoff-Thermolyse mußte im vorliegenden Fall bei ungewöhnlich hohen Temperaturen bis 500°C gearbeitet werden. Damit kommt man an die Grenze der von uns verwendeten Ampullentechnik. Zwar ist die Konstanz der Temperatur im Zinnthermostaten in diesem Bereich gegenüber früher<sup>2,3,5)</sup> sicher etwas reduziert, hauptsächlich sollte jedoch der durch thermischen Solvenszerfall erhöhte Fehler bei der GC-Analyse verantwortlich sein. Nach der sorgfältig vorgenommenen Fehleranalyse lag der statistische Fehler  $\sigma$  der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei  $\pm 1 - 5\%$  und er erreicht nur in extremen Fällen 8%. Die Abweichungen in  $\Delta H^\ddagger$  ( $\pm 0.2 - 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S^\ddagger$  ( $\pm 0.5 - 5 \text{ e. u.}$ ) bleiben zwar in den meisten Fällen im Rahmen des Erträglichen, sind aber dennoch größer als früher<sup>2,3)</sup>. Die Signifikanz der einzelnen Eyring-Parameter läßt sich durch die in Tab. 2 aufgeführten Angaben über den Temperaturbereich der Messungen  $\Delta T$ , die Anzahl der kinetischen Messungen  $n$  und die Standardabweichungen  $\sigma$  beurteilen.

Zum Vergleich der thermischen Stabilität eignet sich am anschaulichsten die Angabe der Temperatur  $T$  in Tab. 2, bei der die Halbwertszeit der Thermolyse  $\tau_{1/2} = 1 \text{ h}$  ist, weil deren Fehler nicht größer ist als der von  $k$ . Der interessantere Vergleich der Aktivierungsparameter wird durch die unterschiedlichen Meßtemperaturen und die daher an sich notwendige Extrapolation auf eine gemeinsame Vergleichstemperatur beachtlich erschwert. Für die Extrapolation eignen sich die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  besser als die  $\Delta H^\ddagger$ -Werte, und zwar einmal, weil die experimentellen Fehler in  $\Delta G^\ddagger$  kleiner sind<sup>10b)</sup> und zum anderen, weil sich nach dem Gesetz der Kompensation<sup>9)</sup> in  $\Delta G^\ddagger$  Fehler durch die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  teilweise aufheben (s. o.). Da bei einigen der Verbindungen recht ungewöhnliche Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  gemessen wurden, und die Änderung der Wärmekapazität  $\Delta C_p^\ddagger$  im Aktivierungsprozeß von der Meßtemperatur stark beeinflußt sein dürfte<sup>9)</sup>, ist eine Interpretation der  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werte schwierig. Daher ist auch die Existenz einer isokinischen Beziehung<sup>21)</sup>

$$\delta_R \Delta H^\ddagger = \beta \delta_R \Delta S^\ddagger$$

nicht direkt zu überprüfen. Wir haben deshalb den *Exner-Test*<sup>22)</sup> mit extrapolierten  $\Delta G^\ddagger$ -Werten zwischen den Extremtemperaturen 25, 300 und 500°C durchgeführt und durch die Korrelationen

$$\Delta G^\ddagger (25^\circ\text{C}) = 0.96 \pm 0.09 \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) + 6.5 (\pm 4.7) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{mit } r = 0.94$$

und

$$\Delta G^\ddagger (500^\circ\text{C}) = 1.03 (\pm 0.06) \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) - 4.8 (\pm 3.2) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{mit } r = 0.98$$

gezeigt, daß der  $\Delta G^\ddagger$ -Wertesatz unabhängig von der Temperatur ist und sich nahezu isentropisch verhält.

Abweichungen einzelner Punkte bei Korrelationen von  $\Delta G^\ddagger$  mit anderen Größen können aber sehr wohl durch die gewählte Temperatur verursacht sein.

In Abb. 1 sind Korrelationen von  $\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C})$  mit der Spannungsenthalpie  $H_{\text{sp}}$  der Kohlenwasserstoffe **3** gezeigt. Die Verbindungen **3c-1** in Abb. 1 (oben) thermolysieren unter Spaltung einer  $C_1-C_q$ -Bindung zwischen einem quartären und einem tertiären

C-Atom, die Verbindungen **3m** – **u** unter Spaltung einer  $C_q - C_q$ -Bindung. Die beiden Korrelationen unterscheiden sich kaum außerhalb der Fehlergrenze der Messungen:

Für **3c** – **l**:  $\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 65.4 (\pm 1.1) - 0.70 (\pm 0.07) H_{\text{sp}} [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$  mit  $r = -0.971$

Für **3m** – **u**:  $\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 64.4 (\pm 0.4) - 0.67 (\pm 0.02) H_{\text{sp}} [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$  mit  $r = -0.997$

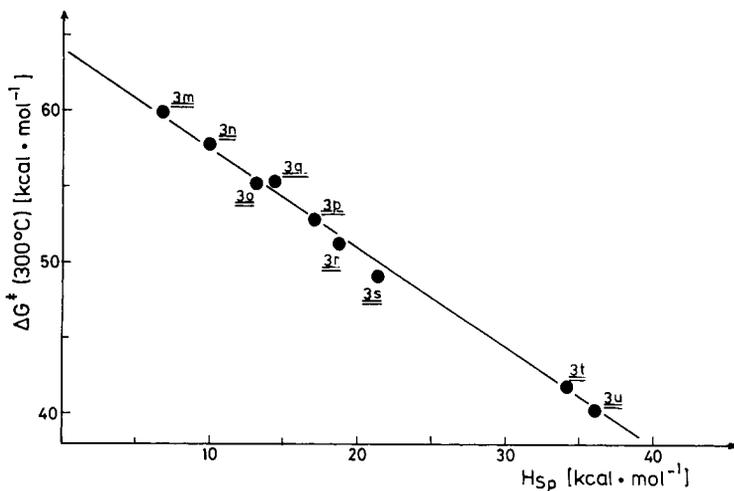
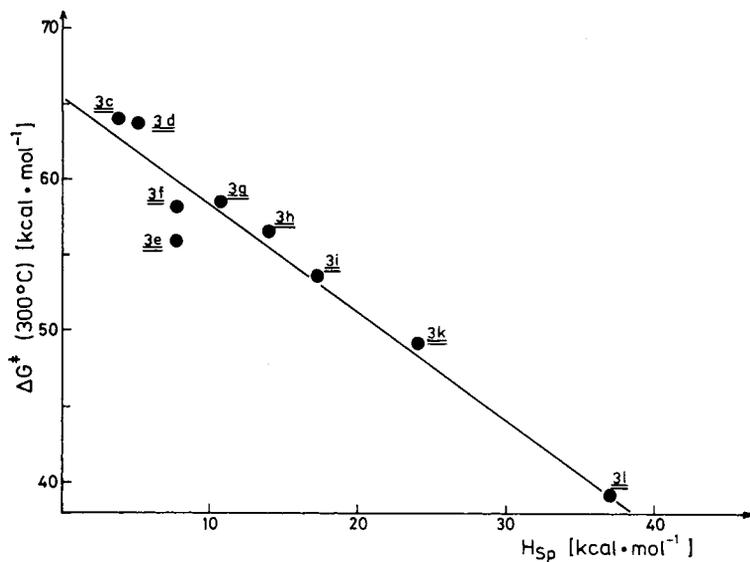


Abb. 1. Korrelation der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C})$  und der Spannungsenthalpie  $H_{\text{sp}} (25^\circ\text{C})$  der Kohlenwasserstoffe **3** aus Tab. 2.

Oben: **3c** – **l** ( $C_t - C_q$ -Reihe). Unten: **3m** – **u** ( $C_q - C_q$ -Reihe)

Der um  $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  größere Achsenabschnitt der  $C_1-C_q$ -Reihe als der  $C_q-C_q$ -Reihe entspricht in der Größenordnung der erwarteten höheren Bindungsenthalpie<sup>2)</sup>, obwohl freie Enthalpien  $\Delta G$  und Bindungsenthalpien nicht streng vergleichbar sind und die mittlere Aktivierungsentropie der beiden Reihen sich um 6 e. u. unterscheidet, was zu  $\Delta\Delta H_D \approx 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  führt. Auffallend ist noch der höhere Koeffizient  $r = -0.997$  der Korrelation der  $C_q-C_q$ -Reihe, die ihrerseits der früher beschriebenen Korrelation der Thermolyse symmetrisch hexasubstituierter  $C_q-C_q$ -Ethane sehr ähnlich ist<sup>2,6)</sup>.

Alle genannten Korrelationen besitzen Steigungen zwischen 0.65 und 0.70, also kleiner als 1. Dies ist wahrscheinlich durch den Verbleib von Restspannung in den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen **4** bzw. **5**<sup>1,3,6)</sup> beeinflusst<sup>9)</sup>.

Eine weitergehende Analyse der in Abb. 1 aufgezeigten Zusammenhänge wurde früher<sup>2,6)</sup> nicht vorgenommen, weil die dazu erforderlichen Spannungsenthalpien der Radikale nicht zugänglich waren. Inzwischen bieten sich zwei Lösungsmöglichkeiten an. Einmal lassen sich mit den neuen, dem Kraftfeld MM2 von Allinger angepaßten Parametern zur Struktur- und Enthalpieberechnung von Radikalen<sup>12)</sup> deren Spannungsenthalpien  $H_{sp}(R^*)$  abschätzen. In Tab. 3 sind die dabei für fünf Radikale **4** einschließlich *tert*-Butyl (**5**) errechneten Werte aufgeführt.

Tab. 3. Dissoziationsspannung  $D_{sp}$ <sup>a)</sup> einiger Kohlenwasserstoffe **3**

Nr.	<b>4</b>	$H_{sp}(\mathbf{4})^{b)}$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$D_{sp}$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$C_X-C_Y^{c)}$
<b>3b</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	0.2	5.7	$C_p-C_q$
<b>3h</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	1.1	12.1	$C_t-C_q$
<b>3s</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	2.9	18.0	$C_q-C_q$
<b>3l</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.9	31.5	$C_t-C_q$
<b>3m</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\bullet}$	0.7	5.5	$C_q-C_q$

a)  $D_{sp}(\mathbf{3}) = H_{sp}(\mathbf{3}) - H_{sp}(\mathbf{4}) - H_{sp}(\mathbf{5})$  (MM2-Rechenwerte<sup>4,12)</sup>. – b) Mit dem Kraftfeld MM2 berechnete Spannungsenthalpien der Radikale **4**<sup>12)</sup>. – c) Typ der gespaltenen C–C-Bindung (p = primär, t = tertiär, q = quartär).

Mit diesen Werten läßt sich nun der Anteil der Spannungsenthalpie  $H_{sp}(\mathbf{3})$  von **3** berechnen, der im Zuge der Bindungsdissoziation abgebaut wird. Wir nennen ihn Dissoziationsspannung  $D_{sp}$  nach folgender Definitionsgleichung<sup>3,10)</sup>:

$$D_{sp}(\mathbf{3}) = H_{sp}(\mathbf{3}) - H_{sp}(\mathbf{4}) - H_{sp}(\mathbf{5}) \quad (2)$$

unter Verwendung der mit dem Kraftfeld MM2<sup>4a,12)</sup> berechneten Spannungsenthalpien. Die so errechneten  $D_{sp}(\mathbf{3})$ -Werte für fünf Kohlenwasserstoffe **3** sind in Tab. 3 tabelliert und in Abb. 2 gegen  $\Delta G^{\ddagger}$  aufgetragen.

Da die in den fünf Beispielen gespaltenen Bindungen nach dem Substitutionsgrad drei verschiedenen Typen angehören (s. Tab. 3), ist eine summarische Korrelationsanalyse aller Punkte in Abb. 2 nicht aussagekräftig. Man erkennt aber unschwer, daß die Steigungen der angedeuteten  $C_1-C_q$ -Korrelation ( $-0.89$ ) und der  $C_q-C_q$ -Korrelation ( $-0.91$ ) größer sind als die Steigung in Abb. 1. Damit wird nahezu die gesamte

Grundzustandsspannung  $H_{sp}(3)$  im Dissoziationsprozeß freigesetzt. Eine Aussage über eine Restspannung im Übergangszustand kann diese lineare freie Enthalpiebeziehung wegen der implizierten Unsicherheiten nicht liefern. Die Schwäche dieses auch für die Spaltung von Phenyl-<sup>1)</sup> und Nitril-substituierten<sup>6)</sup> CC-Bindungen erfolgreichen Verfah-

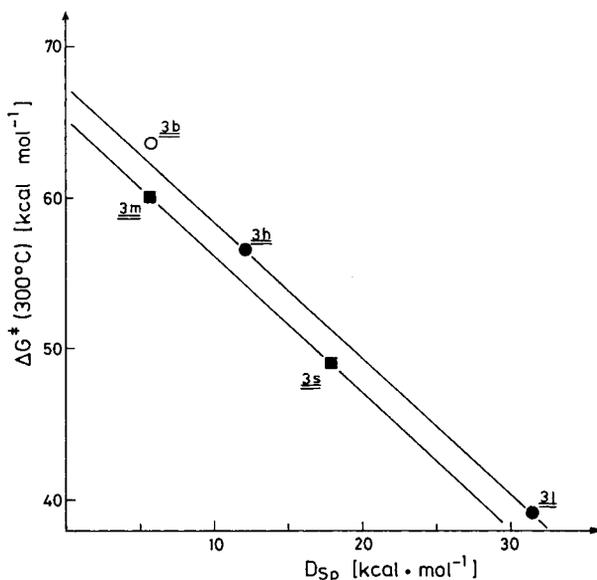


Abb. 2. Korrelation der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  der Thermolyse und der Dissoziationsspannungen  $D_{sp}$  einiger Kohlenwasserstoffe **3** aus Tab. 3.

■ C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>-Reihe (Steigung = -0.91). ● C<sub>1</sub>-C<sub>q</sub>-Reihe (Steigung = -0.89). ○ C<sub>p</sub>-C<sub>p</sub>-Typ

rens liegt in der geringen Anzahl bisher bekannter Rechenwerte für Spannungsenthalpien  $H_{sp}(R^*)$  der Radikale **4**. Deshalb wurde ein Näherungsverfahren versucht, bei dem die Spannung  $H_{sp}(R^*)$  der Radikale durch die ebenfalls mit dem MM2-Kraftfeld<sup>4a)</sup> berechnete Spannungsenthalpie  $H_{sp}(RH)$  eines entsprechenden Kohlenwasserstoffs ersetzt wird<sup>10a,11)</sup>. Dies schien erfolgversprechend, einerseits weil der zusätzliche Wasserstoff wenig raumerfüllend ist und andererseits, weil unsubstituierte Alkylradikale flexibel sind und ihre Geometrie lediglich nach den Gesetzmäßigkeiten der Konformationsanalyse wählen<sup>12,23)</sup>, im Gegensatz zur starren ebenen Geometrie von Carbenium-Ionen<sup>24)</sup>.

Damit läßt sich eine modifizierte Dissoziationsspannung  $D_{sp}^*$  entsprechend Gl. (3) definieren<sup>10a)</sup>.

$$D_{sp}^* = H_{sp}(3) - H_{sp}(R^1R^2R^3CH) - H_{sp}((CH_3)_3CH) \quad (3)$$

In Tab. 2 sind die Rechenwerte  $D_{sp}^*$  aufgelistet und in Abb. 3 gegen  $\Delta G^\ddagger$  aufgetragen.

Wieder ist die Qualität der Korrelation für die C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>-Reihe besser als für die C<sub>1</sub>-C<sub>q</sub>-Reihe und ihre Steigung -0.91 und ihr Achsenabschnitt entsprechen quantitativ den aus Abb. 2 entnommenen Werten, die allerdings bisher nur durch 2 Punkte be-

legt sind. Die für die  $C_1-C_q$ -Reihe in Abb. 3 festgestellte Steigung ist innerhalb der Streubreite gleich. Unerwartet und zur  $H_{sp}$ -Korrelation in Abb. 1 (oben) im Widerspruch ist der nun festgestellte kleinere Wert  $64.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  des Achsenabschnitts

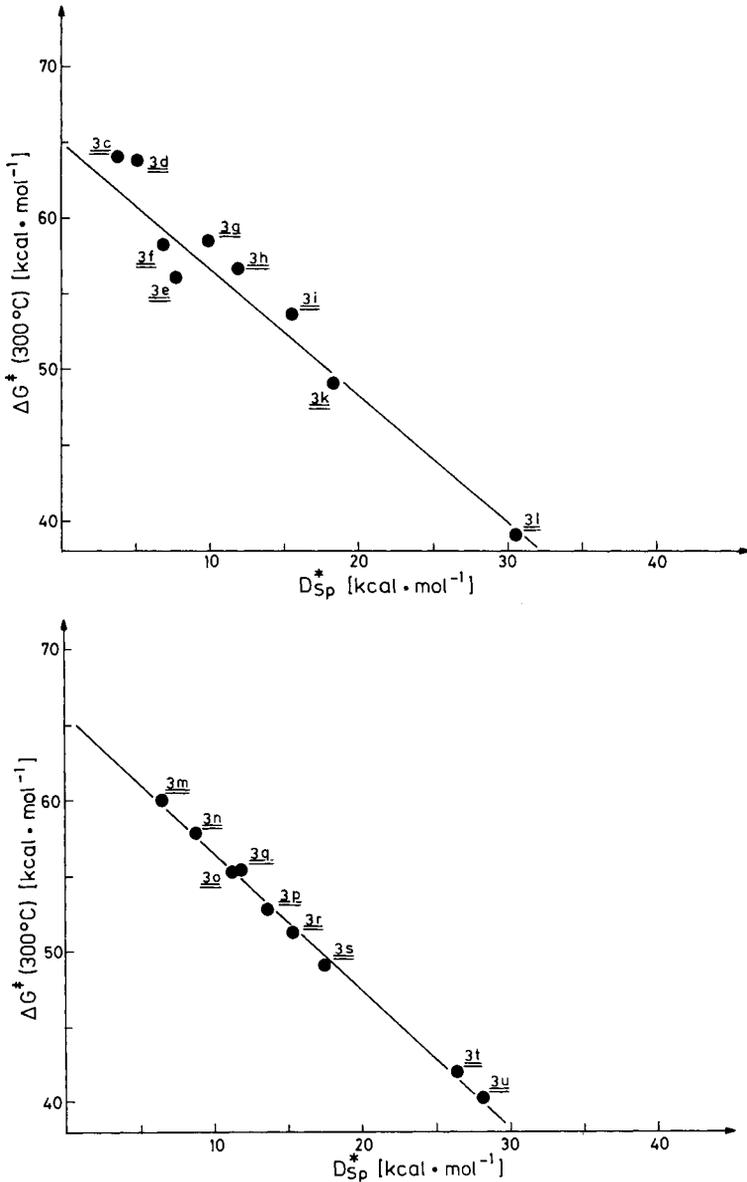


Abb. 3. Korrelation der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der Thermolyse und der Spannungsenthalpie  $D_{sp}^*$  (s. Tab. 2).

Oben: für  $3a-1$  ( $C_1-C_q$ -Reihe). Unten: für  $3m-u$  ( $C_q-C_q$ -Reihe)

der  $C_t - C_q$ -Reihe als der  $C_q - C_q$ -Reihe ( $65.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), deren Signifikanz allerdings nicht statistisch streng belegt ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß für die Spaltung der  $C_q - C_q$ -Bindungen in **3m - u** auch zwischen  $\Delta H^\ddagger$  aus Tab. 2 und der Dissoziationsspannung  $D_{sp}$  eine gute Korrelation besteht, der sich auch eine Reihe der früher untersuchten  $C_q - C_q$ -Bindungsspannungen hexaalkylsubstituierter Ethane<sup>2)</sup> fügen<sup>10c)</sup>. Der Achsenabschnitt bei  $73.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  entspricht den Erwartungen<sup>2,6)</sup>, die Steigung ist mit 0.81 jedoch kleiner als bei den  $\Delta G^\ddagger$ -Korrelationen. Dies sollte auf die Temperaturabhängigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen  $\Delta H^\ddagger$ -Werte zurückzuführen sein.

Diese Arbeit hat gezeigt, daß die früher an symmetrischen tetra- und hexaalkylsubstituierten Ethanen<sup>2,3)</sup> aufgezeigten quantitativen Beziehungen zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse und der bei der Bindungsspaltung freiwerdenden Spannung  $D_{sp}$  auch auf die thermische Spaltung unsymmetrisch alkylsubstituierter CC-Bindungen übertragen werden können. Durch einfache Kraftfeldberechnungen läßt sich damit die thermische Spaltungsgeschwindigkeit des größten Teils rein aliphatischer C - C-Bindungen voraussagen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der *Bayer-AG* danken wir für eine Spende von Glaskapillaren für die GC.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte wurden früher<sup>3,15)</sup> aufgeführt.

Tab. 4. Kinetik der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 3

Nr.	H-Donor <sup>a)</sup> / Meßpunkt- Zahl <i>n</i>	GC: Standard, Säule <sup>b)</sup> / Ofentemp.	<i>T</i> [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	$\pm 10^6 \sigma$	$\tau_{1/2}$ [min]
<b>3b</b>	T/8	<i>n</i> -Octan	492.4 <sup>c)</sup>	1.996	8.28	58
	5	B/50 °C	485.0 <sup>c)</sup>	1.129	3.37	102
	8		485.0 <sup>c)</sup>	1.129	5.81	102
	8		477.2 <sup>c)</sup>	0.700	2.75	165
	7		457.2 <sup>c)</sup>	0.175	0.51	661
<b>3e</b>	M/9	<i>n</i> -Nonan	480.5 <sup>c)</sup>	3.342	10.1	35
	9	A/100 °C	454.8 <sup>c)</sup>	1.005	4.94	115
	9		433.4 <sup>c)</sup>	0.324	1.18	357
<b>3f</b>	M/10	<i>n</i> -Nonan	486.3 <sup>c)</sup>	6.465	6.30	18
	9	A/80 °C	466.5 <sup>c)</sup>	1.973	4.90	59
	9		441.2 <sup>c)</sup>	0.427	1.73	270
			441.2 <sup>c)</sup>	0.421	1.64	275
			436.4 <sup>c)</sup>	0.359	0.94	322
<b>3g</b>	T/10	<i>n</i> -Decan	470.8 <sup>c)</sup>	5.264	13.2	22
	9	A/110 °C	440.3 <sup>c)</sup>	0.735	2.49	157
	10		420.2 <sup>c)</sup>	0.178	0.450	649
<b>3h</b>	T/7	<i>n</i> -Octan	439.3 <sup>c)</sup>	9.754	28.8	12
	9	B/50 °C	425.0 <sup>c,d)</sup>	3.667	4.74	32
	8		422.5 <sup>c)</sup>	3.236	10.7	36
	9		409.6 <sup>c,d)</sup>	1.131	2.76	102
	8		398.1 <sup>c)</sup>	0.567	2.42	204
	10		387.7 <sup>c,d)</sup>	0.210	0.60	551

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	H-Donor <sup>a)</sup> / Meßpunkt- Zahl <i>n</i>	GC: Standard, Säule <sup>b)</sup> / Ofentemp.	<i>T</i> [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	$\pm 10^6 \sigma$	$\tau_{1/2}$ [min]
<b>3i</b>	T/8	<i>n</i> -Decan	390.3 <sup>c,e)</sup>	1.752	6.26	66
	15	A/115°C	365.0 <sup>e)</sup>	0.237	1.03	488
	10		355.1 <sup>e)</sup>	0.117	0.71	984
<b>3k</b>	M/8	<i>n</i> -Nonan	355.3	4.940	23.2	23
	9	A/120°C	339.2	1.330	3.72	87
<b>3l</b>	M/7	<i>n</i> -Tridecan	257.3	12.70	55.0	9
	8	B/140°C	254.8	9.042	40.1	13
	8		239.5	2.182	10.6	53
	6		225.5	0.699	1.76	165
<b>3n</b>	9		201.8	0.0538	0.09	2148
	M/10	<i>n</i> -Nonan	468.5 <sup>c)</sup>	6.763	10.8	17
	9	A/90°C	454.5 <sup>c)</sup>	3.017	8.36	38
<b>3o</b>	9		433.4 <sup>c)</sup>	0.687	1.59	162
	T/9	<i>n</i> -Nonan	435.4 <sup>c)</sup>	4.783	10.0	24
	9	A/105°C	415.3 <sup>c)</sup>	1.311	5.37	88
<b>3p</b>	10		387.7 <sup>c)</sup>	0.171	0.68	677
	T/9	<i>n</i> -Dodecan	406.0 <sup>c)</sup>	6.101	16.8	19
	7	A/110°C	390.3 <sup>c)</sup>	1.945	9.61	59
<b>3q</b>	10		365.0	0.279	1.07	414
	T/9	<i>n</i> -Octan	425.0 <sup>c,d)</sup>	8.483	14.3	14
	9	B/50°C	409.6 <sup>c,d)</sup>	2.351	6.45	49
	13		393.6 <sup>c)</sup>	0.687	4.25	168
<b>3r</b>	10		387.7 <sup>c,d)</sup>	0.469	2.03	246
	T/6	<i>n</i> -Decan	390.3 <sup>c,e)</sup>	6.309	15.3	18
	9	A/115°C	365.0 <sup>e)</sup>	0.8140	4.25	142
<b>3s</b>	10		355.1 <sup>e)</sup>	0.437	1.08	264
	M/8	<i>n</i> -Nonan	362.5	11.15	38.5	10
	8	C/80°C	351.5	4.181	10.9	28
	7		330.5	0.700	0.72	164
<b>3t</b>	8		309.0	0.139	0.57	833
	T/8	<i>n</i> -Tetradecan	286.8	7.842	24.3	15
	9	A/160°C	269.9	1.781	14.3	65
	7		269.9	1.749	8.86	66
<b>3u</b>	9		250.4	0.281	0.85	411
	M <sup>f)</sup> /12	<i>n</i> -Tetradecan	269.1	6.726	20.6	17
	9	B/110°C	262.4	3.724	14.3	31
	10		249.9	1.540	2.48	75
	10		236.8	0.458	1.33	252
	11		217.8	0.0529	0.10	2186

a) M = Mesitylen, T = Tetralin. – b) Säule A: SE 30/15%, 4 m; B: SE 30/15%, 2 m; C: SE 30/15%, 1 m; D: SE 30/1%, 2 m. – c) Gasphasenthermolysen. – d) Gemeinsame Messung von **3h** und **q**. – e) Gemeinsame Messung von **3i** und **r**. – f) Zusatz von 15% Thiophenol.

*Produktanalysen:* Jeweils 3 unter N<sub>2</sub> in Ampullen abgeschmolzene 0.2–0.5 M Lösungen der Kohlenwasserstoffe **3** in Mesitylen oder Tetralin wurden 10 Halbwertszeiten im Thermostaten erhitzt und anschließend durch GC mit Vergleichsproben oder durch GC-MS-Messungen qualitativ untersucht und durch GC mit internem Standard quantitativ analysiert. Eine Analyse aller Produkte einschließlich der Zerfallsprodukte des Solvens war im allgemeinen nicht möglich. Es konnte aber in fast allen Fällen gezeigt werden, daß die Verbindungen **3** fast ausschließlich durch Spaltung der *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C-Bindung thermisch zerfallen. Die Ergebnisse der Analysen finden sich in

Tab. 1, Einzelheiten in Lit.<sup>10)</sup> Die gaschromatographische Analyse wurde im allgemeinen auf gepackten SE-30-Säulen oder auf Kapillarsäulen durchgeführt.

*Kinetische Messungen:* Die Messungen wurden wie früher beschrieben<sup>2,3)</sup> durchgeführt und mit dem Rechenprogramm KINETIC 80<sup>17)</sup> statistisch ausgewertet. Wegen der hohen Reaktions-temperaturen wurde besonders darauf geachtet, daß die Peaks von **3** im GC nicht durch die von Zersetzungsprodukten verdeckt werden. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4 bzw. 2.

*Spannungsenthalpien:* Alle verwendeten Spannungsenthalpien entsprechen der Differenz der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ(\text{gas})$  zu dem spannungsfreien Referenzwert, wie er durch die Gruppeninkremente von v. R. Schleyer<sup>4b)</sup> festgelegt wurde. Für die wenig gespannten Kohlenwasserstoffe **3a, c, d** und die meisten Fragmente  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CH}$  (s. Tab. 2, Fußnoten e und n) liegen experimentell bestimmte  $\Delta H_f^\circ(\text{gas})$ -Werte vor<sup>25)</sup>. Die übrigen  $\Delta H_f^\circ$ -Werte wurden aus Kraftfeldrechnungen erhalten, die an anderer Stelle<sup>15)</sup> beschrieben wurden.

- 
- 1) XX. Mitteil.: G. Kratt, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner und C. Rüchardt, Chem. Ber., Manuskript in Vorbereitung.
- 2) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 3) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 4) 4a) N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977); N. L. Allinger und Y. H. Yuh, Quantum Chem. Prog. Exch. Programm Nr. 395 (1980). – 4b) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 5) Übersicht s. C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- 6) Siehe z. B. W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1042, 1058 (1983).
- 7) K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, H. Fritz, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnering und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1787 (1983).
- 8) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und J. E. Anderson, Tetrahedron **38**, 2299 (1982).
- 9) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., S. 32 ff., J. Wiley, New York 1976.
- 10) Dissertation S. Hellmann, Univ. Freiburg 1982: 10a) S. 53. – 10b) S. 49. – 10c) S. 57.
- 11) J. S. Lomas, private Mitteilung.
- 12) H.-D. Beckhaus, Manuskript in Vorbereitung.
- 13) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1058 (1983).
- 14) H.-D. Beckhaus, Chem. Ber. **116**, 86 (1983).
- 15) S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 2219 (1983), vorstehend.
- 16) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, S. 209, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
- 17) Dissertation W. Barbe, Univ. Freiburg 1981.
- 18) R. R. Baldwin, R. R. Walker und R. W. Walker, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **76**, 825 (1980).
- 19) W. Tsang, J. Phys. Chem. **76**, 143 (1972).
- 20) Vorveröffentlichung s. C. Rüchardt und S. Weiner, Tetrahedron Lett. **1979**, 1311.
- 21) L. P. Hammett, Physikalische Organische Chemie, 1. Aufl., S. 391, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 22) O. Exner, Prog. Phys. Org. Chem. **10**, 411 (1973).
- 23) J. Pacansky und W. Schubert, J. Chem. Phys. **76**, 1459 (1982); J. Pacansky, J. Phys. Chem. **86**, 485 (1982); J. Pacansky und M. Dupuis, J. Am. Chem. Soc. **104**, 415 (1982), und frühere Publikationen; R. E. Overill und M. F. Guest, Mol. Phys. **41**, 119 (1980).
- 24) Siehe hierzu z. B. H.-D. Beckhaus, M. A. Flamm und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1982**, 1805; I. Mergelsberg und C. Rüchardt, ebenda 1809.
- 25) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London und New York 1970.

[321/82]