

50. Die NO-katalysierte Isomerisierung von 3-Methylen-1,5,5-trimethyl-cyclohexen zu 1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien in der Gas-Phase.

Thermodynamische Daten aus Gleichgewichtsmessungen

von Kurt W. Egger und M. Jola

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(11. I. 69)

Summary. The composition of equilibrated gaseous mixtures of 3-methylene-1,5,5-trimethyl-cyclohexene (MTC) and 1,3,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadiene (TECD) have been measured for temperatures ranging between 302 and 410°C. Nitrogen oxide was used as catalyst. Equilibrium was approached from either side. The least squares regression analysis of the observed temperature dependence of the equilibrium constants $K_{1,2} = k_1/k_2 = (\text{TECD})_{\text{eq.}}/(\text{MTC})_{\text{eq.}}$ yields (with standard errors)

$$\log K_{1,2} = (0.35 \pm 0.2) - (0.5 \pm 0.3)/4.58 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{K}) .$$

This results in $\Delta H_{1,2}(300^{\circ}\text{K}) = 0.4 \pm 0.3$ kcal/mole and $\Delta S_{1,2}(300) = 1.4 \pm 0.8$ cal/°-mole. The fact that the reaction is practically thermoneutral implies that the secondary, «biallylic» C–H bond in MTC is equally strong as the primary «biallylic» C–H bond of the 1-methyl group in TECD.

The observed enthalpy and entropy differences between the two isomers are in agreement with prediction based on the concept of additivity of thermodynamic increment properties (ref. [5]). The results of this work also yield a value of 23.7 cal/°-mole for the entropy contribution characteristic of the 1,3-cyclohexadiene ring structure. When combined with the ARRHENIUS parameters, reported earlier [1] for k_1 , the results of this work yield for the back reaction $\log k_2$ (l/mole-s) = 8.25–30.2/4.58 × 10⁻³ T(°K).

Einleitung. In einer separaten Arbeit [1] wurde über die Kinetik der NO-katalysierten Isomerisierung von 3-Methylen-1,5,5-trimethyl-cyclohexen (MTC) zu 1,3,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien (TECD) berichtet. Dabei setzte die Berechnung der



Geschwindigkeitskonstanten die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten $K_{1,2} = k_1/k_2 = (\text{TECD})_{\text{eq.}}/(\text{MTC})_{\text{eq.}}$ des Systems voraus. Es wurden deshalb parallel zu den kinetischen Untersuchungen [1] auch Gleichgewichtsmessungen durchgeführt, über deren Ergebnisse hier berichtet wird.

Ergebnisse. MTC, TECD oder Mischungen der beiden Isomeren wurden in der Gasphase im Temperaturbereich zwischen 302 und 409°C mit Hilfe von NO bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes isomerisiert. Es wurden dieselben Werte für die Gleichgewichtskonstanten $K_{1,2}$ gemessen, unabhängig davon, von welcher Seite das Gleichgewicht angestrebt wurde. Erwartungsgemäss hatten die Drucke der Ausgangsmaterialien innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

Gleichgewichtsmessungen im System 1-Methylen-3,3,5-trimethyl-cyclohexen (MTC) – 1,3,3,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (TECD)

Temp. °C	Ausgangsmaterialien		Zeit Min.	Produkt- gemisch TECD/MTC ^{c)}	log $K_{1,2}$ ^{d)}	
	NO Torr	Kohlenwasserstoff				
		Torr				TECD/MTC
302,2	117,8	133,8	1,062	327	1,16	
	b)	94,0	TECD	871	0,29	
	132,3	34,2	1,433	150	1,45	0,161
	203,8	96,8	1,062	150	1,20	
	132,4	72,6	1,062	116	1,13	
	191,6	104,2	1,433	83	1,46	0,164
	167,6	116,6	1,062	77	1,12	
	a)	155,5	1,433	15	1,65	
303,5	133,3	23,0	1,197	995	1,38	0,141
304,4	138,5	34,8	1,107	1138	1,39	0,142
304,8	134,8	32,0	1,197	1020	1,40	0,146
	156,7	17,1	1,197	390	1,24	
351,5	b)	101,5	1,062	946	1,57	0,196
	150,4	250,0	MTC	150	1,39	0,143
	59,4	110,9	TECD	120	1,40	0,145
	120,0	131,0	1,433	105	1,54	0,188
	176,0	126,2	1,433	86	1,53	0,185
	127,5	221,1	1,433	45	1,57	0,196
382,4	94,2	36,6	1,197	107	1,47	0,168
383,6	60,8	36,2	1,197	209	1,42	0,142
383,6	201,6	54,5	1,197	136	1,49	0,173
384,1	263,8	42,1	1,197	58	1,37	0,136
408,9	225,2	111,0	0,792	122	1,60	0,205
	209,2	148,0	0,792	15	1,59	0,200
	168,2	90,8	0,792	15	1,54	0,187
	126,7	148,3	1,433	15	1,54	0,189
	78,6	129,4	0,792	11	1,51	0,180
	158,0	109,7	1,433	6	1,54	0,188
	174,2	48,6	0,792	3	1,47	0,168

a) 0,66 Torr J_2 wurden an Stelle von NO beigegeben. Jodatome katalysieren die Olefinisomerisation sehr viel rascher als NO.

b) Thermischer Versuch.

c) Das thermodynamische Gleichgewicht ist nicht in allen Fällen erreicht worden.

d) Es sind hier alle Werte aufgeführt, die, nach den Versuchsbedingungen zu schliessen, einem Gleichgewichtszustand entsprechen müssten.

Die grösste Streuung der individuellen Gleichgewichtskonstanten wurde bei 351,5° beobachtet. Sie ergibt eine *maximale* Abweichung vom Mittelwert von $\pm 6\%$. Wenn man die experimentellen Unsicherheiten der Trennung und der Analyse des kondensierten Produktgemisches in Betracht zieht, liegen die beobachteten Abweichungen eher ausserhalb der erwarteten Fehlergrenzen. Dies geht auch aus einem Vergleich mit

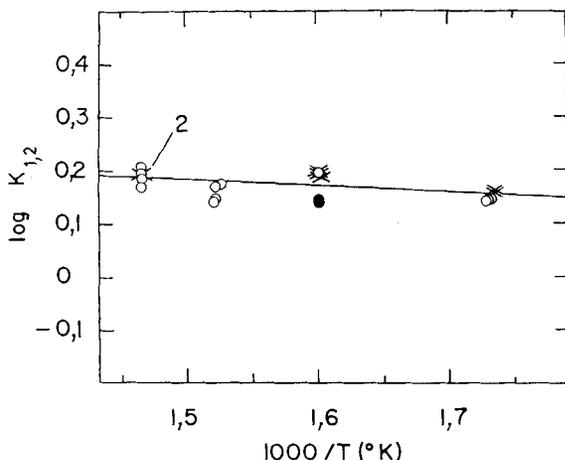
den Ergebnissen aus ähnlichen Systemen, über die früher berichtet wurde [2] [3], hervor. Die grösseren Schwankungen der Werte sind auf die erforderlichen, relativ hohen Reaktionstemperaturen zurückzuführen, welche zu vermehrten unerwünschten Nebenreaktionen führen. So wurden denn in den meisten Reaktionsprodukten kleinere Mengen nicht kondensierbarer Gase (N_2) gemessen. Während des Versuches wurden nur geringe Druckänderungen festgestellt.

Als mengenmässig unbedeutende Nebenprodukte konnten HCN, N_2O und Wasser nachgewiesen werden. Die Entstehung dieser Verbindungen wurde eingehend im Zusammenhang mit den kinetischen Untersuchungen am selben System [1] besprochen.

Mit Hilfe einer normalen statistischen Regressionsanalyse wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende VAN-'T-HOFF-Beziehung ermittelt:

$$\log K_{1,2} = (0,35 \pm 0,20) - (0,5 \pm 0,3)/\theta,$$

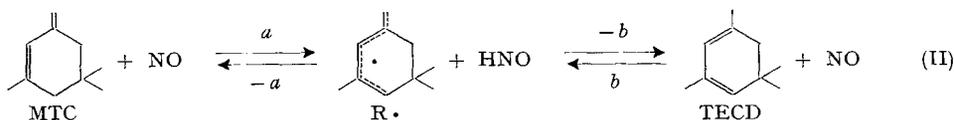
wobei $\theta = 4,58 \times 10^{-3} T(^{\circ}K)$. Die Fehlergrenzen bedeuten Standardabweichungen.



VAN-'T-HOFF-Beziehung für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{1,2} = k_1/k_2 = \text{TECD}/\text{MTC}$$

Diskussion. Auf Grund seines Radikalcharakters ist NO grundsätzlich in der Lage, in Analogie zu den Halogenatomen, die geometrische oder positionelle Isomerisierung von Olefinen katalytisch zu beschleunigen. Während die geometrische Isomerisierung durch reversible Anlagerung von NO an Doppelbindungen zustande kommt [4], verläuft die positionelle Isomerisierung über eine reversible Abstrahierung von Wasserstoffatomen [1], was wesentlich höhere Aktivierungsenergien und somit höhere Reaktionstemperaturen erfordert. Als Folge der energischeren Versuchsbedingungen treten denn auch vermehrt Sekundärprodukte auf, die aus Reaktionen der intermediär gebildeten Radikale, sowie HNO [1] entstehen.



Die gemessenen Gleichgewichtskonstanten $K_{1,2} = (\text{TECD})/(\text{MTC})$ können auch ausgedrückt werden als $K_{1,2} = (\text{TECD})/(\text{MTC}) = K_{a,-a} \times (K_{b,-b})^{-1}$.

Es gilt:

$$\Delta H_{1,2} = \Delta H_{a,-a} - \Delta H_{b,-b} = \Delta H_{\text{TECD}}^{\circ} - \Delta H_{\text{MTC}}^{\circ} = D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{MTC}} - D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{TECD}} \quad (\text{III})$$

und

$$\Delta S_{1,2} = \Delta S_{a,-a} - \Delta S_{b,-b} = S_{\text{TECD}}^{\circ} - S_{\text{MTC}}^{\circ}, \quad (\text{IV})$$

wobei $\Delta H_{x,y}$ und $\Delta S_{x,y}$ Reaktionsenthalpien bzw. -entropien und D° Bindungsdissoziationsenergien bei 1 atm Druck und 25°C bedeuten.

Die gemessene VAN-'T-HOFF-Beziehung ergibt $\Delta H_{1,2}(600^{\circ}\text{K}) = 0,5 \pm 0,3$ kcal/Mol und $\Delta S_{1,2}(600) = 1,6 \pm 0,8$ cal/°Mol. Aus Gleichung (III) geht hervor, dass die Dissoziationsenergie der sekundären «biallylischen» C-H-Bindung im MTC-Isomeren gleich stark oder sogar noch etwas stärker ist als die entsprechende primäre C-H-Bindung der 1-Methylgruppe des Tetramethylcyclohexadiens. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Unterschiede in den Ringspannungen (E_S) zwischen den isomeren Molekeln und dem Intermediärradikal mit berücksichtigt. Die Ringspannung im Radikal $\text{R}\cdot$ kann auf ~ 4 kcal/Mol geschätzt werden, verglichen mit 1,4 kcal/Mol für Cyclohexen und 4,8 kcal/Mol für 1,3-Cyclohexadien. Bei der Bildung des Radikals $\text{R}\cdot$, ausgehend von TECD, wird etwa 0,8 kcal/Mol an Ringspannungsenergie zurückgewonnen, wogegen im Falle von MTC als Startmaterial $\sim 2,6$ kcal/Mol aufgewendet werden müssen.

$$\begin{aligned} D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{MTC}} &= D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{sekundär}} - E_{\text{R}} + \Delta E_{\text{S}} = \\ &94,5 [5] \quad - 16 [1] + 2,6 = 81,1 \text{ kcal/Mol}, \end{aligned} \quad (\text{V})$$

$$\begin{aligned} D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{TECD}} &= D^{\circ}(\text{C-H})_{\text{primär}} - E_{\text{R}} + \Delta E_{\text{S}} = \\ &98 [5] \quad - 16 [1] - 0,8 = 81,2 \text{ kcal/Mol}. \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

Aus (V) und (VI) resultiert $\Delta H_{1,2}(300)_{\text{ber.}} = 0,1$ kcal/Mol. Der experimentell beobachtete Wert für $\Delta H_{1,2}(600)$ kann auf 300K umgerechnet werden (in kcal/Mol):

$$\Delta H_{1,2}(600) = \Delta H_{1,2}(300) + \Delta \overline{Cp}^{\circ}(450) \times [600-300]/1000 = 0,5,$$

$$\Delta H_{1,2}(300) = 0,5 - 0,4 \times 0,3 = 0,38 \text{ kcal/Mol}.$$

Die Daten für die spezifischen Wärmen (C_p°) der beiden Isomeren wurden auf Grund des Prinzips der Additivität von thermodynamischen Inkrementwerten aus Literaturangaben [5] berechnet, wobei für Methylencyclohexen dieselbe Ringkorrektur verwendet wurde wie für Cyclohexen, und für Tetramethylcyclohexadien diejenige für 1,3-Cyclohexadien.

Analogue ergibt sich die Entropiedifferenz bei 300K aus $\Delta S_{1,2}(600) = \Delta S_{1,2}(300) + \Delta \overline{Cp}^{\circ}(450) \ln(600/300) = 1,6$ cal/°Mol zu $\Delta S_{1,2}(300) = 1,4$ cal/°Mol.

Die Verwendung der Methode der direkten Additivität von thermodynamischen Inkrementwerten zur Abschätzung von Bildungswärmen und Entropieinhalten von Molekeln führt zur Beziehung

$$\Delta S_{1,2}(300) = \Delta S_{\text{R}} - \Delta S_{\text{Sym}} + \Delta S_{\text{Inkr.}} = 1,4 \text{ cal/°Mol},$$

wobei ΔS_{Sym} dem Entropieunterschied entspricht, der durch die verschiedene Symmetrie der beiden Isomeren verursacht wird und durch $R \ln \sigma_{\text{TECD}} - R \ln \sigma_{\text{MTC}} = -10,1 + 7,9 = 2,2 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}^1$) gegeben ist. $\Delta S_{\text{Inkr.}}$ ist die aus der Summe der linearen Inkrementwerte für MTC und TECD ermittelte Differenz (vgl. [5]) und berechnet sich zu $-1,4 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}$. ΔS_{R} schliesslich verkörpert den Unterschied der spezifischen Entropieanteile für die Ringstrukturen der beiden Isomeren. Aus den vorstehenden Daten lässt sich $\Delta S_{\text{R}} = S_{\text{R}}(\text{TECD}) - S_{\text{R}}(\text{MTC})$ zu $2,2 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}$ berechnen. Setzen wir für die Ringstruktur des Methylencyclohexens denselben Entropiebeitrag ($S_{\text{R}}(\text{MTC})$) ein wie für Cyclohexen ($21,5 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}$) selbst, so erhalten wir für den spezifischen Ringbeitrag des 1,3-Cyclohexadiens $23,7 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}$.

Experimentelles. – Das statische Reaktionssystem sowie die verwendete Methode wurden bereits eingehend besprochen [1] [2]. Über die Ausgangsmaterialien und die analytischen Belange wurde im Zusammenhang mit den kinetischen Untersuchungen am selben System ausführlich berichtet [1].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. W. EGGER, Internat. J. of chem. Kinetics 7 (1969), im Druck.
 [2] K. W. EGGER, J. Amer. chem. Soc. 89, 504 (1967).
 [3] K. W. EGGER, J. Amer. chem. Soc. 88, 236 (1966).
 [4] K. W. EGGER & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 87, 3311 (1965); K. W. EGGER, Helv. 51, 429 (1968).
 [5] S. W. BENSON, «Thermochemical Kinetics», John Wiley and Sons, Inc., New York 1968, p. 215.

¹⁾ σ , die Symmetriezahl der Molekel, ist definiert als die total mögliche Anzahl von unabhängigen Permutationen identischer Atome oder Atomgruppen, die durch eine einfache «steife» Rotation der gesamten Molekel erreicht werden können. σ wird am einfachsten durch Multiplikation aller unabhängigen Symmetrieachsen in der Molekel errechnet; vgl. [5]. Für die 3 Methylgruppen des MTC-Isomeren und die optische molekulare Asymmetrie (*d*- und *l*-Form) ergibt sich σ_{MTC} zu $3 \times 3 \times 3 \times 2 = 54$; entsprechend für σ_{TECD} zu $3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 2 = 162$.

51. Solvolyse von 3,17-Dioxo-19-mesyloxy- Δ^4 -androgen

Über Steroide, 216. Mitteilung¹⁾

von P. Wieland und G. Anner

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazentika
 der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz

(11. I. 69)

Summary. 3,17-Dioxo-19-mesyloxy- Δ^4 -androstene was reacted with lithiumchloride in isopropanol. In addition to the mainly formed 3,17-dioxo-19-chloro- Δ^4 -androstene two side products were isolated and identified as 6β -methyltestosterone and 3,17-dioxo-B-homo- $\Delta^4,6,9$ -19-norandrostadiene.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von A-Homo-19-norsteroiden [2] benötigten wir unter anderem das 3,17-Dioxo-19-chlor- Δ^4 -androgen (II). Diese Verbindung wurde bereits früher von HALPERN *et al.* [3] aus dem Tosylat III a durch Umsetzung

¹⁾ 215. Mitteilung, s. [1].