

Verbrennungsenthalpie und diamagnetische Suszeptibilität von n-trans-Hexatrien-1,3,5

Von D. KREYSIG, R. FRIEBE, H. APAROWSKY und J. SCHIRMER

Inhaltsübersicht

Reines n-trans-Hexatrien-1,3,5 wurde nach einem von ALDER und v. BRACHEL¹⁾ beschriebenen Verfahren sowie nach einem modifizierten Verfahren von WOODS²⁾ dargestellt. Die Werte der Verbrennungsenthalpie ($\Delta H_c^0 = -871,91$ kcal/Mol) und diamagnetischen Suszeptibilität ($\chi_M = -53,27 \cdot 10^{-6}$) wurden experimentell ermittelt.

Es wird versucht, die experimentellen Daten der betreffenden Eigenschaften mit denen des Benzols und Butadiens in Beziehung zu setzen.

Für die Abschätzung des Konjugationseffektes in linearen Polyenen ist die Kenntnis der Verbrennungsenthalpie und der diamagnetischen Suszeptibilität dieser Verbindungen von Interesse. In der Literatur liegen für die genannten Eigenschaften nur vom Butadien-1,3³⁾ und von einigen substituierten Polyenen⁴⁾ experimentelle Werte vor. Vom Vinylhomologen des Butadiens, dem Hexatrien-1,3,5, sind solche Daten bisher nicht verfügbar. Die Gründe hierfür sind u. a. darin zu suchen, daß die Darstellung dieser Verbindung langwierig und ihre experimentelle Handhabung wegen ihrer Unbeständigkeit nicht leicht ist. Wir haben deshalb eine ausreichende Menge von reinem n-trans-Hexatrien-1,3,5⁵⁾ hergestellt und die Verbrennungsenthalpie und die diamagnetische Suszeptibilität bestimmt.

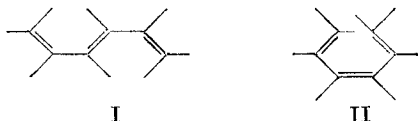
¹⁾ K. ALDER u. H. v. BRACHEL, Liebigs Ann. Chem. **608**, 195 (1957).

²⁾ G. F. WOODS, N. C. BOLGIANO u. D. E. DUGGAN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1800 (1955).

³⁾ C. BARTER, R. G. MEISENHEIMER u. D. P. STEVENSON, J. physic. Chem. **64**, 1313 (1960). E. J. PROSEN u. F. D. ROSSINI, J. Res. NBS **34**, 59 (1945).

⁴⁾ E. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 593 (1939). G. RICHARDSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3543 (1939). G. E. COATES u. L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1187.

⁵⁾ Von den sechs denkbaren cis-trans-Isomeren des Hexatriens sind nur die cis-trans-cis-Form (I) und die cis-cis-cis-Form (II) realisierbar. Da sich beide Formen nur in bezug auf die zentrale Doppelbindung unterscheiden, wird (I) als trans- und (II) als cis-Verbindung bezeichnet (Abbildung).



Darstellung von n-trans-Hexatrien-1,3,5

ALDER und v. BRACHEL¹⁾ erhielten durch katalytische Dehydratisierung von Hexadien-1,3-ol-5 mit aktiviertem Aluminiumoxid erstmalig reines n-trans-Hexatrien-1,3,5 in 80–90proz. Ausbeute. Für die von den Verfassern beschriebene Darstellung des Hexadien-1,3-ol-5 ist Vinylacetylen erforderlich. Da uns diese Verbindung nicht zugänglich war, mußten wir einen anderen Syntheseweg wählen.

WOODS und Mitarbeiter²⁾ erhielten bei der Dehydratisierung von Hexadien-2,4-ol-1 mit Aluminiumoxid neben trans-Hexatrien auch das cis-Isomere (bzw. Cyclohexadien), die nur schwer mittels einer Drehbandkolonne trennbar sind. Wird die Wasserabspaltung aus diesem Hexadienol hingegen unter den von ALDER und v. BRACHEL¹⁾ beschriebenen und von uns geringfügig veränderten Reaktionsbedingungen durchgeführt, so entsteht ebenfalls das reine n-trans-Hexatrien-1,3,5.

Die für die Bestimmung der Verbrennungsenthalpie und der diamagnetischen Suszeptibilität erforderliche Reinheit und Einheitlichkeit des dargestellten Hexatriens wurde an Hand physikalischer und chemischer Eigenschaften geprüft und gesichert (s. Tab. 1–3).

Verbrennungsenthalpie ΔH_c^0

Aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen ergaben sich folgende Mittelwerte:

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen

$$\Delta U_c = -868,17 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$$

Verbrennungsenthalpie für die flüssige Substanz

$$\Delta H_c^0 (\text{fl.}) = -867,00 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$$

Mit der Verdampfungsenthalpie nach WOODS und SCHWARTZMAN⁶⁾

$$\Delta H_{Vd}^0 = 61,4 \text{ cal/g} = 4,91 \text{ kcal/Mol}$$

erhält man für die Verbrennungsenthalpie der gasförmigen Verbindung bei 25°C und 1 atm (bezogen auf gasförmiges CO₂ und flüssiges H₂O)

$$\Delta H_c^0 (\text{g}) = -871,91 \pm 3 \text{ kcal/Mol.}$$

⁶⁾ G. F. WOODS u. L. H. SCHWARTZMAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3394 (1948).

Tabelle 1

Physikalische Konstanten von n-trans-Hexatrien-1,3,5

	Literatur					diese Arbeit
	6)	1)	7)	8)	9)	
Sdp. (°C)	79—80	80,3; 42 ₁₉₀	80—80,5	—	—	80,3
Schmp. (°C)	-11,7	—	—	—	-8,1	-11,7
n _D ²⁰	—	1,5074	—	—	—	1,5078
n _D ²⁵	—	—	1,5088	—	—	1,5032
n _D ²⁸	1,5035	—	—	—	—	—
Maleinsäure- addukt:						
Schmp. (°C)	50,5	51	—	51,5	—	51
d ₄ ²⁰ (g/cm ³)	—	0,7420	—	—	—	0,8347

Tabelle 2

Maxima des UV-Spektrums von n-trans-Hexatrien-1,3,5

	λ_{\max} (m μ)		
WOODS und SCHWARTZMAN ⁶⁾	247,5	257,5	267,5
ALDER und v. BRACHEL ¹⁾	247	258	268
HOWTON ¹⁰⁾	247	256	266
diese Arbeit	247	257	267

Tabelle 3

Maxima des IR-Spektrums von n-trans-Hexatrien-1,3,5

	λ_{\max} (cm ⁻¹)			
	trans-C—H	Vinyl-C—H	CH ₂ -antisymm.	CH ₂ -symm.
LIPPINCOTT und Mitarbeiter ¹¹⁾	940, 3012	3040	3090	2953
diese Arbeit	945, 3015	3040	3085	2950

Legt man für die Berechnung der Atomisierungsenthalpie die von ROSINI und Mitarbeitern¹²⁾ mitgeteilten Werte für die Sublimationsenthalpie

7) J. C. H. HWA u. P. L. LE BENNEVILLE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2537 (1960).

8) E. F. FARMER, B. D. LAVOIA, T. M. SWITZ u. J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2937.

9) J. M. SHACKELFORD, W. A. MICHALOWICZ u. L. H. SCHWARTZMAN, J. org. Chemistry **27**, 1631 (1962).

10) D. R. HOWTON, J. org. Chemistry **14**, 1 (1949).

11) E. R. LIPPINCOTT, C. E. WHITE u. J. P. SIBILIAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2928 (1958). E. R. LIPPINCOTT u. T. E. KENNEY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3641 (1962).

12) E. J. ROSSINI u. a., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington 1952.

des Graphits ($\Delta H_g^0 = 171,698$ kcal/Mol) und die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs ($\Delta H_d^0 = 104,178$ kcal/Mol) zugrunde, so ergibt sich

$$\Delta H_a^0(g) = -1412,59 \text{ kcal/Mol.}$$

Ein nach der Inkrement-Methode von KLAGES¹³⁾ berechneter Verbrennungswärmewert ($-885,2$ kcal/Mol) läßt sich für die Kontrolle des experimentellen Wertes nicht heranziehen, weil bei Berechnungen an konjugierten Systemen von vornherein die Mesomerieenergie als Differenzbetrag zu erwarten ist.

Die Methode von MCGINN¹⁴⁾, bei der ausdrücklich auf Sonderenergiebeiträge in konjugierten Systemen verzichtet wird, ist auf lineare Polyene nicht anwendbar, weil die erforderlichen Beiträge für die endständigen $C_{sp^2\pi^1} - C_{sp^2\pi^2}$ - und $HC_{sp^2\pi^1}$ -Bindungen nicht vorliegen. Die Berechnung der Verbrennungsenthalpie nach dem Verfahren von GOODWIN und MORTON-BLAKE¹⁵⁾ mit Hilfe des HÜCKEL-Parameters x_1 ergibt für Hexatrien ($\sum x_1 = 6,988$) mit

$$\Delta H_c^0(\text{ber.}) = -876,10 \text{ kcal/Mol}$$

eine recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Die Differenz von etwa 4 kcal/Mol kann in Anbetracht der groben Näherung der HÜCKEL-Methode und des experimentellen Fehlers von ± 3 kcal/Mol als gering angesehen werden.

Um den experimentellen ΔH_c^0 -Wert des n-trans-Hexatrien-1,3,5 mit den ΔH_c^0 -Daten anderer Verbindungen zu korrelieren, werden die als gesichert anzusehenden Verbrennungsenthalpien von Benzol und trans-Butadien-1,3 mit in die Betrachtung einbezogen. In Anlehnung an die Nomenklatur von MCGINN¹⁴⁾ definieren wir die Verbrennungsenthalpien folgender Bindungstypen:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^0(H-C_{sp^2\pi^1}) &= A & \Delta H_c^0(C_{sp^2\pi^1}-C_{sp^2\pi^2}) &= C \\ \Delta H_c^0(H-C_{sp^2\pi^2}) &= B & \Delta H_c^0(C_{sp^2\pi^2}-C_{sp^2\pi^2}) &= D \end{aligned}$$

(Alle C-Atome sind sp^2 -hybridisiert. Der Exponent am π gibt an, mit wieviel Nachbar-C-Atomen das jeweilige C-Atom in π -Weise verbunden ist.)

Mit diesen vier Bindungstypen läßt sich für die Verbindungen Butadien, Hexatrien und Benzol das folgende Gleichungssystem formulieren:

$$4A + 2B + 2C + D = \Delta H_c^0(\text{Butadien}) \quad (1)$$

$$4A + 4B + 2C + 3D = \Delta H_c^0(\text{Hexatrien}) \quad (2)$$

$$6B + 6D = \Delta H_c^0(\text{Benzol}) \quad (3)$$

¹³⁾ F. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 358 (1949).

¹⁴⁾ C. J. MCGINN, Tetrahedron (London) **18**, 311 (1962).

¹⁵⁾ T. H. GOODWIN u. D. A. MORTON-BLAKE, J. chem. Soc. [London] **1964**, 615.

Es ist leicht zu sehen, daß sich Gl. (1) von Gl. (2) um den Betrag (2B + 2D) unterscheidet. Dieser Unterschied ist aber offenbar gleich $1/3 \Delta H_c^0$ (Benzol). Folglich kann man in dieser Näherung für die Verbrennungsenthalpie von Hexatrien schreiben:

$$\Delta H_c^0 \text{ (Hexatrien)} = \Delta H_c^0 \text{ (Butadien)} + 1/3 \Delta H_c^0 \text{ (Benzol)} \quad (4)$$

Mit den experimentellen Werten für

$$\text{Butadien } \Delta H_c^0 = -607,9 \text{ kcal/Mol}^9)$$

und

$$\text{Benzol } \Delta H_c^0 = -789,1 \text{ kcal/Mol}^{12})$$

ergibt sich nach Gl. (4) für n-trans-Hexatrien-1,3,5

$$\Delta H_c^0 = -607,91 - 263,03 = -870,94 \text{ kcal/Mol} \quad (5)$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Diamagnetische Suszeptibilität χ_M

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden bei drei Feldstärken an verschiedenen Substanzproben durchgeführt. Als Mittelwerte aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen ergaben sich:

$$\text{Volumensuszeptibilität } \chi = -(0,5549 \pm 0,0005) \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Grammsuszeptibilität } \chi_g = -(0,6648 \pm 0,0006) \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Molsuszeptibilität } \chi_M = -(53,27 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$$

Für die Berechnung der diamagnetischen Molsuszeptibilität der Polyene steht bisher keine befriedigende Methode zur Verfügung. Wir haben deshalb versucht, das bei der Verbrennungsenthalpie benutzte Vergleichsverfahren formal auf die Molsuszeptibilität zu übertragen:

$$\chi_M \text{ (Hexatrien)} = \chi_M \text{ (Butadien)} + 1/3 \chi_M \text{ (Benzol)}. \quad (6)$$

Mit den experimentellen Daten für

$$\text{trans-Butadien-1,3 } \chi_M = -32,10 \cdot 10^{-6} \text{ }^3)$$

und

$$\text{Benzol } \chi_M = -54,85 \cdot 10^{-6} \text{ }^{16)}$$

erhält man für die Molsuszeptibilität von n-trans-Hexatrien-1,3,5

$$\chi_M = -32,10 - 18,28 = -50,38 \cdot 10^{-6} \quad (7)$$

Die Abweichung beträgt etwa 5% und liegt mit Sicherheit außerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz seien für die in Frage stehenden Verbindungen die nach HABERDITZL¹⁷⁾ berechneten

¹⁶⁾ G. FOEX, Constantes Selectioneés Diamagnétisme et Paramagnétisme, Paris (1957).

¹⁷⁾ W. HABERDITZL, Angew. Chem. 78, 277 (1966). Über ein neues Diamagnetismus-Inkrementensystem, Akademie-Verlag Berlin (1964).

Werte angeführt und mit den experimentellen verglichen:

	χ_M (exp.)	χ_M (ber.)*	$\Delta\chi_M$
Butadien	$-32,10 \cdot 10^{-6}$	$-35,4 \cdot 10^{-6}$	+3,3
Hexatrien	$-53,27 \cdot 10^{-6}$	$-49,1 \cdot 10^{-6}$	-4,2
Benzol	$-54,85 \cdot 10^{-6}$	$-41,1 \cdot 10^{-6}$	-13,8

*) ohne Berücksichtigung der Konjugation.

Wie bei Benzol und Hexatrien ausgewiesen wird, ergibt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die experimentellen Suszeptibilitäten konjugierter Verbindungen höher liegen als die berechneten. Da dies für Butadien nicht der Fall zu sein scheint, muß die Klärung dieses Widerspruchs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte (außer für Hexatrien) wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren (gemessen am Universal-Ultrarot-Spektralphotometer UR 10, VEB Carl Zeiss Jena) und das UV-Spektrum (gemessen am Universal-Spektralphotometer USP 2) liegen im Original vor.

I. Darstellung von Hexadien-1,3-ol-5

Aus 1-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5-anilbrommethylat (KOENIGSches Salz)¹⁸⁾ wurde nach GREWE und BONIN¹⁹⁾ durch Reduktion mit Natriumboratan und anschließender phosphorsaurer Hydrolyse das Pentadien-2,4-al-1 gewonnen, welches nach WOODS²⁰⁾ in Hexadien-1,3-ol-5 umgewandelt wurde.

Analyse: $C_6H_{10}O$ (Mol-Gew. 98,1) ber.: C 73,49; H 10,20;
gef.: C 73,56; H 10,17;
 n_D^{25} 1,4781.

II. Darstellung von Hexadien-2,4-ol-1

Aus Crotonaldehyd und Acetaldehyd wurde nach KUHN²¹⁾ Hexadien-2,4-al-1 dargestellt. Die Reduktion dieses Aldehyds zu Hexadien-2,4-ol-1 wurde mit Lithiumalanat nach WOODS²⁾ durchgeführt.

¹⁸⁾ W. KOENIG, J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).

¹⁹⁾ R. GREWE u. W. v. BONIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **94**, 234 (1961).

²⁰⁾ G. F. WOODS, Amer. P. 2707196 (1949).

²¹⁾ P. KUHN u. M. HOFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2165 (1930).

Analyse: $C_6H_{10}O$ (Mol-Gew. 98,1) ber.: C 73,49; H 10,20;
 gef.: C 73,63; H 10,17;
 n_D^{20} 1,4986 Sdp.₅ 48–50°
 Sdp.₁₂ 70–80°

Maleinsäureaddukt Schmp. 157–158°.

III. Katalytische Dehydratisierung von Hexadien-1,3-ol-5 und Hexadien-2,4-ol-1

1. Die Dehydratisierung von Hexadien-1,3-ol-5 zu reinem n-trans-Hexatrien-1,3,5 wurde nach dem von ALDER und v. BRACHEL¹⁾ beschriebenen Verfahren mit dem Katalysator des Typs AGS durchgeführt.

2. WOODS und SCHWARTZMAN⁶⁾ erhielten bei der Dehydratisierung von Hexadien-2,4-ol-1 ein aus den cis- und trans-Isomeren und Cyclohexadien bestehendes Gemisch. Die Dehydratisierung mittels des von ALDER und v. BRACHEL¹⁾ verwendeten Katalysators AGS sowie eines weiteren Katalysators vom Typ AGSP²³⁾ ergab in den von uns durchgeführten Versuchen ebenfalls reines n-trans-Hexatrien. Bei einem Druck von 0,01 Torr und einer Arbeitstemperatur von 260 °C konnte eine Ausbeute an n-trans-Hexatrien-1,3,5 von 80% erzielt werden.

IV. Bestimmung der Verbrennungsenthalpie

Zur bombenkalorimetrischen Bestimmung der Verbrennungsenthalpie wurde das von ROTH und BECKER²³⁾ beschriebene Verfahren angewandt. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte mit Benzol [$\Delta H_c^0 = -789,1$ kcal/Mol¹²⁾].

V. Bestimmung der diamagnetischen Suszeptibilität

Die Bestimmung der diamagnetischen Suszeptibilität wurde mit einer verbesserten²⁴⁾ Magnetwaage nach HAVEMANN²⁵⁾ durchgeführt. Als Eichsubstanzen wurden wäßrige Nickelchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet [$\chi_M(NiCl_2) = + (4433 \pm 12) \cdot 10^{-6}$ bei 20 °C²⁶⁾].

Den Herren Prof. Dr. H. H. STROH (Direktor des Instituts für organische Chemie der Pädagogischen Hochschule Potsdam bis 1965), Prof. Dr. G. KEMPTER (Direktor des Instituts für organische Chemie der Pädagogischen Hochschule Potsdam seit 1965) und Prof. Dr. W. HABERDITZL (Institut für physikalische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin) danken wir für

²²⁾ Die Katalysatoren „AGS“ und „AGSP“ wurden uns dankenswerterweise von der Firma Gebr. Giuliani GmbH, Ludwigshafen/Rhein, überlassen.

²³⁾ W. A. ROTH u. F. BECKER, Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen, Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig (1956).

²⁴⁾ B. STEMMINGER, Dissertation Berlin 1967.

²⁵⁾ R. HAVEMANN, Z. Chem. 4, 121 (1964).

²⁶⁾ R. H. NETTLETON u. S. SUGDEN, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, 173, 313 (1939).

ihr förderndes Interesse und ihre Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn B. STEMMINGER sind wir für die Ausführung der magnetischen Messungen zu Dank verpflichtet.

Potsdam, Institut für organische Chemie der Pädagogischen Hochschule, Potsdam-Sanssouci.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1967.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 29740. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 3; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18 B; Fernruf 25245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR



Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 56/68