

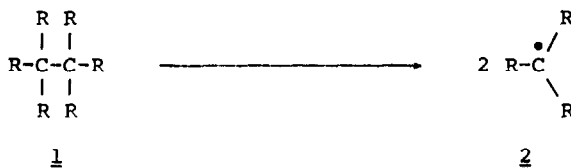
DARSTELLUNG UND THERMOLYSE VON HEXAÄTHYLÄTHAN

Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

(Received in Germany 22 March 1973; received in UK for publication 19 April 1973)

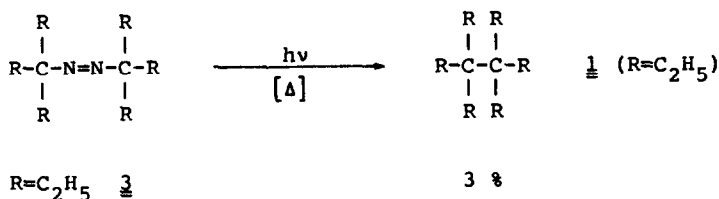
Die Bindungsenergie der zentralen C-C-Bindung in hexasubstituierten Äthanen 1 wird durch die thermodynamische Stabilität der entstehenden Radikale 2 und die



in 1 auftretende Spannung durch abstossende sterische Wechselwirkung der Gruppe R bestimmt¹⁾. Die leichte Spaltbarkeit phenylsubstituierter Äthane und die anormale Dimerisation der Triphenylmethylradikale²⁾ zeugen davon.

An einfachen hexaalkylsubstituierten Äthanen wurden bisher nur Hexamethyläthan 1 (R=CH₃)³⁾ und Hexacyclopropyläthan 1 (R=C₃H₅)⁴⁾ untersucht. Die Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von 1 (R=CH₃) wurde zu 66.3 kcal/Mol bei 827°C bestimmt³⁾, die von 1 (R=C₃H₅) lässt sich zu 49 kcal/Mol bei 295°C abschätzen⁴⁾. Die Stabilität der Tricyclopropylradikale 2 (R=C₃H₅) wurde für die hohe Zerfallsgeschwindigkeit von Hexacyclopropyläthan 1 (R=C₃H₅) verantwortlich gemacht⁴⁾.

Wir haben farbloses flüssiges Hexaäthyläthan (3.3.4.4.-Tetraäthylhexan) 1 (R=C₂H₅) durch Photolyse (-40° - 25°) in Petroläther oder Thermolyse bei 170° aus 3.3'-Azo-bis-3-äthyl-pentan 3⁵⁾ in 3 % Ausbeute dargestellt und dessen Thermolyse präparativ und kinetisch untersucht.

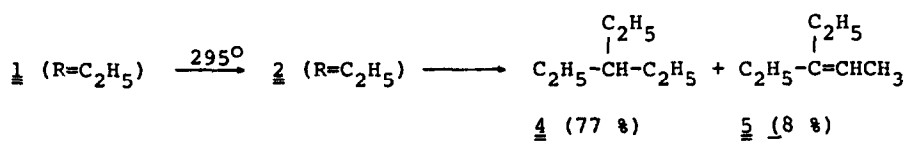


C₁₄H₃₀ (198.4) ber. C 84.76 H 15.24 gef. C 84.78 H 15.08

NMR (CCl₄) T 8.9 - 9.3τ (3 H); Q 8.2 - 8.7τ (2 H)

Massenspektrum (70 eV, 300 μA) M⁺ 198; grösstes Fragment: 99; Basispeak 57.

Bei der Thermolyse (10 Std, 295°) von 1 (R=C₂H₅) in n-Octadecan unter 13-fachem Überschuss von Thiophenol entstanden 77 % 3-Äthylpentan 4 und 8 % 3-Äthyl-penten 5 (GC-Analyse).



Unter gleichen Bedingungen wurde die Thermolyse zwischen 269 und 297° kinetisch mit der Ampullentechnik unter Stickstoff verfolgt [GC-Bestimmung von 1 (R=C₂H₅)] wobei die 1. Ordnung über 3 Halbwertszeiten erfüllt war⁶⁾. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 errechnen sich die Aktivierungsparameter

$$\Delta H^\ddagger = 51.1 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 14.4 \text{ cal/Grad. Mol}$$

Tab. 1 Zerfallskonstanten von 1 (R=C₂H₅) in n-Octadecan

TOC	269.0	278.5	285.7	293.3	297.0
10 ⁴ k ₁ (sec ⁻¹)	0.38	0.97	1.88	3.37	3.94
t _{1/2} (Min)	305	119	61.5	34.2	29.4

Nimmt man für die Rekombination von zwei Äthylradikalen eine Aktivierungsenergie von 7 kcal/Mol an³⁾ so ergibt sich als Bindungsdissoziationsenergie der zentralen C-C-Bindung in 1 (R=C₂H₅) ≤ 45 kcal/Mol. Sie ist also ca. 20 kcal/Mol geringer als die von 1 (R=CH₃)^{3,7)} und 43 kcal/Mol kleiner als die von Äthan⁷⁾.

Die starke Abstossung der dicht gedrängten Substituenten in $\underline{1}$ ($R=C_2H_5$) dürfte dafür verantwortlich sein. So gelingt es nicht, Modelle von $\underline{1}$ ($R=C_2H_5$) mit Stewart-Briegleb-Kalotten aufzubauen. Modellbetrachtungen legen eine Bindungslänge von 1.6 Å oder grösser für die zentrale C-C-Bindung nahe⁸⁾.

Vergleicht man die Zerfallskonstante von $\underline{1}$ ($R=C_2H_5$) mit dem von J.C. Martin⁴⁾ für $\underline{1}$ ($R=C_3H_5$) gemessenen Wert ($k_1 = 1.31 \cdot 10^{-3}$ bei 295°) so zeigt es sich, dass letzteres nur viermal schneller zerfällt als $\underline{1}$ ($R=C_2H_5$) und die Aktivierungsenthalpien sich nur um ca. 2 kcal/Mol unterscheiden. Die grössere Raumerfüllung der Cyclopropylgruppen erklärt dies, ohne dass eine besondere Stabilität der Tricyclopropylmethylradikale $\underline{2}$ ($R=C_3H_5$) angenommen werden muss.

Die kinetische und spektroskopische Untersuchung weiterer hexaalkylsubstituierter Äthane ist in Bearbeitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949)
 P.D. Bartlett, J.M. McBride, Pure. appl. Chem. 15, 89 (1967)
 L.I. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2677 (1967)
 K. Ziegler u. W. Deparade, Liebigs Ann. Chem. 567, 123 (1950)
 M. Ballester, Free Radicals in Solution, Butterworths London 1967
 H.A. Staab, K.S. Rao, H. Brunner, Chem. Ber. 104, 2634 (1971)
 D. Seebach, A.K. Beck, Chem. Ber. 105, 3892 (1972)
 D. Seebach, H. Stegmann, K. Scheffler, A.K. Beck u. K.-H. Geiss, Chem. Ber. 105, 2634 (1972)
- 2) H. Lankamp, W.Th. Nauta u. C. McLean, Tetrahedron Letters 1968, 249
 H.A. Staab, H. Brettschneider u. H. Brunner, Chem. Ber. 103, 1101 (1970)

- 3) Alle Lit bei D.F. Mc Millen, D.M. Golden u. S.W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4403 (1972)
- 4) J.C. Martin u. J.W. Timberlake, J. Amer. Chem. Soc. 92, 978 (1970)
- 5) Über die Darstellung dieser Verbindung wird in anderem Zusammenhang berichtet
- 6) Da der Anteil der Primärrekombination nach den Erfahrungen bei der Synthese von 1 ($R=C_2H_5$) nur ca. 3 % ist, können die Zerfallskonstanten der Tab. 1 als die des Spontanzerfalls gewertet werden.
- 7) S.W. Benson, J. chem. Education 42, 502 (1965)
- 8) s. H.B. Burgi u. L.S. Bartell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5236 (1972) für eine ähnlich lange C-C-Bindung in Tri-tert.-Butylmethan.