

KONFORMATION UND PHYSIKALISCHE DATEN VON ALKANEN UND CYCLANEN—I

ÜBER LINEARE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER KONFORMATION UND DEN PHYSIKALISCHEN DATEN ISOMERER KOHLENWASSERSTOFFE

G. MANN

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 29 November 1966; accepted for publication 12 December 1966)

Zusammenfassung—Die Konformation von Alkanen lässt sich unter Benutzung der Pitzerschen Verteilungsfunktion durch die Zahl der im Molekül im Mittel vorhandenen gauche-Anordnungen (Z_g) annähernd beschreiben. Zwischen der Zahl der gauche-Anordnungen und den Dichten, den Refraktionsindices und den Verbrennungswärmen analog verzweigter Alkane bestehen exakte lineare Abhängigkeiten. Die linearen Gleichungen ermöglichen die Bestimmung der physikalischen Daten von unbekanntem Isomeren sowie von reinen nicht isolierbaren Konformeren.

Abstract—Using Pitzer's steric partition function, the conformation of alkanes can be described approximately by the average number of gauche-arrangements (Z_g), which are present in the molecule. There is a linear dependence of great exactness between the number of gauche-arrangements and densities, refractive indices and heats of combustion of analogous branched alkanes. The linear equations make it possible to determine the physical constants of unknown isomers, as well as of pure conformers, which cannot be isolated.

DER Zusammenhang zwischen Struktur und physikalischen Daten (Dichte, Brechungsindex, Siedepunkt, Verbrennungswärme, gas-chromatographischer Retentionsindex u.a.) organisch-chemischer Verbindungen beansprucht sowohl für analytische Zwecke als auch aus theoretischen Gründen besonderes Interesse. In zahlreichen in der Literatur beschriebenen Arbeiten¹⁻¹³ u.a. wurden Versuche unternommen, um die physikalischen Eigenschaften reiner Verbindungen in Zusammenhänge zu bringen und sie aus theoretischen Ansätzen abzuleiten bzw. vorauszubestimmen.

Erstmals hat Auwers 1915 versucht,¹ die bis dahin gefundenen Regelmäßigkeiten in den physikalischen Konstanten von Cyclohexanderivaten in Beziehung zur Konstitution zu setzen. Aus den an *cis-trans*-isomeren Verbindungen gewonnenen experimentellen Werten wurde später die Auwers-Skita-Regel²⁻⁴

¹ K. v. Auwers, *Liebigs Ann.* **410**, 287 (1915).

² K. v. Auwers, *Liebigs Ann.* **420**, 84 (1920).

³ A. Skita, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1792 (1920).

⁴ H. van Bekkum, A. van Veen, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.* **80**, 1310 (1961).

⁵ N. L. Allinger, *Experientia* **10**, 328 (1954).

⁶ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3443 (1957).

⁷ N. L. Allinger, M. Nakazaki und V. Zalkow, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4074 (1959).

⁸ W. M. Tatewski, *Zh. Phys. Khim.* **25**, 241 (1951).

⁹ W. A. Benderski, N. S. Nikitin und W. M. Tatewski, *Zh. Phys. Khim.* **36**, 63 (1962).

¹⁰ K. Altenburg, *Kolloid Z.* **178**, 112 (1961).

¹¹ K. Altenburg, *Z. Phys. Chem.* **228**, 120 ff. (1965).

¹² K. Altenburg, *Brennstoff-Chemie* **47**, 100 (1966).

¹³ K. Altenburg, *Z. Phys. Chem.* **231**, 274 (1966).

aufgestellt, die unter bestimmten Voraussetzungen die Zuordnung von *cis-trans*-isomeren Verbindungen gestattet. Allinger⁵⁻⁷ hat diese Regel auf Grund von Konformationsbetrachtungen verbessert und sie mittels energetischer Beziehungen verallgemeinert.

Tatewski^{8,9} zeigte, dass sich gewisse physikalische Daten isomerer Verbindungen durch lineare Kombination partieller Grössen des Moleküls gewinnen lassen, wodurch es möglich ist, die Werte noch unbekannter Verbindungen zu berechnen. Schliesslich wurden die physikalischen Daten isomerer Verbindungen auch zu rein theoretisch gewonnenen Werten (z. B. Molekülradius nach Altenburg¹⁰⁻¹³) in Beziehung gesetzt und mit ihrer Hilfe vorausbestimmt.

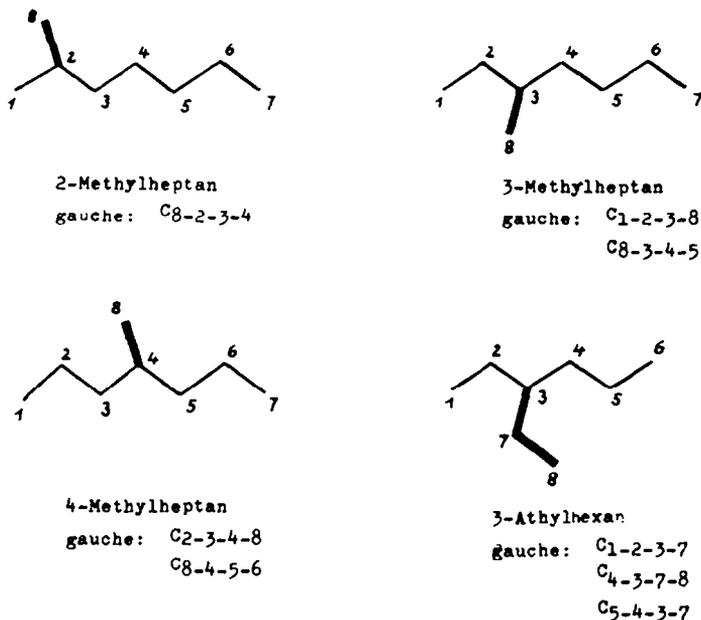


ABB. 1. Günstigste Konformere der einfach verzweigten Octane.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass zwischen der konformativen Anordnung gesättigter Kohlenwasserstoffe und bestimmten physikalischen Daten (Dichte, Refraktionsindex, Verbrennungswärme) ein einfacher, quantitativ leicht auswertbarer Zusammenhang besteht, der es gestattet, ohne nennenswerten mathematischen Aufwand die Zusammenhänge in der Abstufung dieser physikalischen Daten bei Isomeren zu erklären und abzuleiten. Dadurch wird es möglich, aus der bekannten konformativen Anordnung unmittelbar exakte physikalische Daten vorauszusagen bzw. aus den physikalischen Daten Rückschlüsse auf die Konformation zu ziehen.

Um diesen Zusammenhang an einem Beispiel zu beweisen, werden die 4 einfach verzweigten Octane verglichen, deren Strukturunterschiede charakteristische Konformationsunterschiede zur Folge haben. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich in der Anzahl der zwangsläufig vorhandenen gauche-Anordnungen. Betrachtet man von jedem Isomeren das energetisch günstigste Konformere, also dasjenige, das möglichst vollständig aus anti-Anordnungen aufgebaut ist, so kann man leicht feststellen, dass im 2-Methylheptan *eine*, im 3-Methylheptan und im 4-Methylheptan *zwei* und im 3-Äthylhexan *drei* gauche Anordnungen unabdingbar sind (Abb. 1).

Die physikalischen Daten dieser 4 Kohlenwasserstoffe, die alle aus den gleichen Bausteinen (1 tertiäres, 4 sekundäre, 3 primäre C-Atome) aufgebaut sind, zeigen folgende Regelmässigkeiten (Tabelle 1): Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Zahl der gauche-Anordnungen im begünstigten Konformeren (z_g^{min}) und den Werten für Brechung, Dichte und Verbrennungswärme. Für die Siedetemperaturen und die gaschromatographischen Retentionsindices besteht dieser lineare Zusammenhang nicht.

TABELLE 1. PHYSIKALISCHE DATEN DER EINFACH VERZWEIGTEN OCTANE

Verbindung	z_g^{min}	n_D^{20}	d_4^{20}	H_c^{25} ¹⁴ (kcal/Mol)	Sdp. ¹⁵	I
2-Methylheptan	1	1.3949	0.6980	1306.28	117.65°	764
3-Methylheptan	2	1.3984	0.7058	1306.92	118.93°	774
4-Methylheptan	2	1.3978	0.7045	1307.19	117.71°	767
3-Äthylhexan	3	1.4018	0.7142	1307.39	118.53°	774

z_g^{min} ist die Zahl der gauche-Anordnungen im energetisch günstigsten Konformeren.

Um die strenge Gültigkeit des linearen Zusammenhangs zu überprüfen, ist es erforderlich, auch die im Gleichgewicht vorliegenden anderen Konformeren zu beachten. Bei der Berechnung des Konformeren-Gleichgewichts werden für jede Bindung die 3 Staffelformen berücksichtigt.¹⁶ Die Beteiligung anderer Formen am Gleichgewicht wird vernachlässigt. Die drei konformativen Anordnungen bezüglich jeder C—C—C—C-Bindung werden mit a, g^P und g^M bezeichnet.¹⁷ Für die Enthalpie-Differenz zwischen einer gauche-Form und der entsprechenden anti-Form von Alkanen in reiner flüssiger Phase bei 20° wird der Durchschnittswert

$$\Delta H = 700 \text{ cal/Mol}$$

eingesetzt. Dieser Wert ergibt sich aus einem experimentellen Verfahren, das später gezeigt werden soll, und steht in Übereinstimmung mit anderen an n-Alkanen beschriebenen Ergebnissen^{18a, 19}. Berücksichtigt man

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

sowie

$$\Delta S = R \ln 2$$

und

$$\Delta G = -RT \ln k$$

so lässt sich die Gleichgewichtskonstante k berechnen.

¹⁴ E. J. Prosen und F. D. Rossini, *J. Res. Bur. Stand.* **34**, 263 (1945).

¹⁵ C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco und F. D. Rossini, *J. Res. Bur. Stand.* **35**, 219 (1945).

¹⁶ Nach Berechnungen von R. A. Scott und H. A. Scheraga [*J. Chem. Phys.* **44**, 3054 (1966)] existieren in den n-Alkanen mehr als 3ⁿ⁻³ Rotationsisomere (n-Pentan 11, n-Hexan 43, n-Heptan 101). Eine Berechnung des Z_g -Wertes nach dieser Konformeren-Statistik ergibt jedoch für die hier beschriebenen Zusammenhänge keine prinzipielle Verschiebung.

¹⁷ Zur Nomenklatur vgl. R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).

¹⁸ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis* a S. 174; b S. 11. Interscience, New York (1965).

¹⁹ M. Hanack, *Conformation Theory* S. 33. Academic Press, New York (1965).

Betrachtet man die in gesättigten Kohlenwasserstoffen vorhandenen gauche-Beziehungen als vergleichbare Strukturelemente, so kann man eine Zahl (Z_g) definieren

$$Z_g = \sum \gamma \cdot z_g^{k'} \quad (1)$$

die angibt, wieviel gauche-Anordnungen im Mittel im Molekül bei einer bestimmten Temperatur vorhanden sind, wenn

und γ Molenbruch der einzelnen Staffelnkonformerer
 $z_g^{k'}$ (ganzzahlig) Zahl der gauche-Anordnungen im Konformeren k'

bedeutet.

Im n-Pentan sind bezüglich der benachbarten Butanbausteine ($C_{1-2-3-4}$ bzw. $C_{2-3-4-5}$) folgende möglichen konformativen Staffelanordnungen zu unterscheiden²⁰ (Abb. 2):

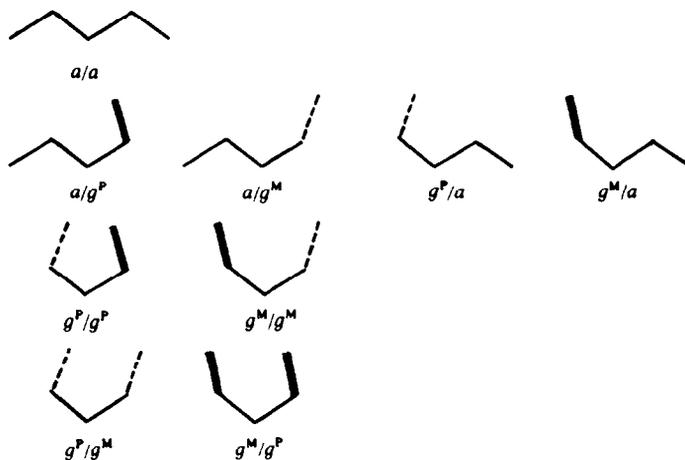


ABB. 2. Die Staffelnkonformere von n-Pentan.

1. Beide Butan-Anordnungen sind anti (a/a). Es gibt keine gauche-Wechselwirkungen. Im Vergleich zum Butan ist am C-Atom 4 ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt. Da diese Methylgruppe jedoch zur Bindung C_{2-3} anti-ständig ist, kann die zusätzliche Wechselwirkung vernachlässigt werden. $z_g^{\min} = 0$.

2. Eine Butan-Anordnung ist anti, die andere gauche (a/g^P oder a/g^M oder g^P/a oder g^M/a).¹⁷ Die zwischen den Methylgruppen C_1 und C_5 bestehenden Wechselwirkungen werden ebenfalls vernachlässigt. $z_g = 1$.

3. Beide Butan-Anordnungen sind gauche und zwar im gleichen Drehsinn (g^P/g^P oder g^M/g^M). Die beiden Methylgruppen sind so weit voneinander entfernt, dass keine erhebliche Wechselwirkung zwischen ihnen besteht. $z_g = 2$.

4. Beide Butan-Anordnungen sind gauche und zwar im entgegengesetzten Drehsinn (g^P/g^M oder g^M/g^P). In derartigen Anordnungen sind die beiden C-Atome 1 und 5 so

²⁰ F. Becker, Z. Naturforsch. 14a, 547 (1959).

stark genähert, dass ausser den beiden gauche-Beziehungen zusätzlich zwischen den Wasserstoffatomen der C-Atome 1 und 5 Wechselwirkungen bestehen. Berechnungen haben gezeigt,²¹ dass der zusätzliche Energieaufwand für die Bildung dieser Konformation etwa 2500 cal/Mol beträgt. Das bedeutet, dass diese Konformerer nur sehr untergeordnet am Gleichgewicht beteiligt sind (<1%) und deshalb innerhalb der Fehlergrenze vernachlässigt werden können.

Analoge Beziehungen gelten für beliebige Alkane.²⁰ Bei der Berechnung der Freien Konformationenthalpie ΔG und der Gleichgewichtskonstanten k für die in verschiedenen Alkanen bezüglich aller C—C-Bindungen möglichen gestaffelten Konformerer sind unter Anwendung der Pitzerschen Verteilungsfunktion²² 4 Fälle zu unterscheiden:

1. Eine anti-Form (a) steht mit einer gauche-Form (g) im Gleichgewicht, wenn die zweite denkbare gauche-Form aus sterischen Gründen einen so hohen Energieinhalt besitzt, dass sie im Gleichgewicht nicht berücksichtigt werden braucht.



Dieser Fall liegt dann vor, wenn die zweite gauche-Anordnung eine g^P/g^M -Stellung erfordert. So ist z. B. im 2-Methylpentan bezüglich der Bindung C_{2-3} eine gauche-Anordnung unabdingbar. Bezüglich der Bindung C_{3-4} ist folglich nur eine gauche-Konformation, nämlich die im gleichen Drehsinn zu berücksichtigen. Für das Gleichgewicht der Konformerer bezüglich einer solchen Bindung ergibt sich aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen^{18b}

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta G = \Delta H$$

$$\Delta G = RT \ln k$$

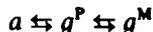
Mit $\Delta H = 700$ cal/Mol und $T = 293$ erhält man:

$$\Delta G = 700 \text{ cal/Mol}$$

$$k = 3.3$$

$$Z_g = 0.77 \cdot 0 + 0.23 \cdot 1 = 0.23$$

2. Eine anti-Form (a) steht mit zwei gauche-Formen (g^P, g^M) im Gleichgewicht.



Beispiel hierfür ist n-Butan. Aus Wahrscheinlichkeit bzw. Mischungsentropie^{18b} folgt

$$\Delta S = R \ln 2$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = RT \ln k/2$$

²¹ C. A. J. Hoeve, *J. Chem. Phys.* **35**, 1266 (1961); K. Nagai und T. Ishikawa, *Ibid.* **37**, 496 (1962); A. Abe, R. L. Jernigan und P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 631 (1966).

²² K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **8**, 711 (1940); K. S. Pitzer, *Chem. Revs.* **27**, 39 (1940).

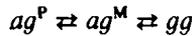
Für $T = 293$ folgt analog:

$$\Delta G = 300 \text{ cal/Mol}$$

$$k/2 = 1.65$$

$$Z_g = 0.62 \cdot 0 + 0.38 \cdot 1 = 0.38$$

3. Zwei anti-Formen (ag^P , ag^M) stehen mit einer gauche-Form (gg) im Gleichgewicht (eine gauche-Anordnung ist in allen 3 Konformeren zusätzlich enthalten).



Ein Beispiel dafür ist Methylbutan (Abb. 3).

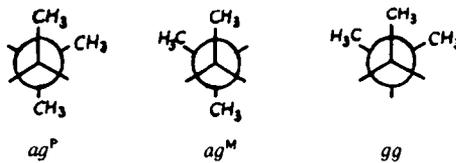


ABB. 3. Konformere des Methylbutans.

Es ergibt:

$$\Delta S = -R \ln 2$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = RT \ln 2k$$

Für $T = 293$ folgt analog:

$$\Delta G = 1100 \text{ cal/Mol}$$

$$2k = 6.6$$

$$Z_g = 0.87 \cdot 1 + 0.13 \cdot 2 = 1.13$$

4. Die beiden gauche-Formen sind energetisch so ungünstig, dass innerhalb der Fehlergrenze nur die anti-Form berücksichtigt werden braucht. Ein Beispiel dafür ist 2,2-Dimethylpentan bezüglich der Bindung C_{3-4} . Beide gauche-Formen würden g^P/g^M -Anordnungen erfordern.

Mit $\Delta G > 2500 \text{ cal/Mol}$

erhält man $k > 99$

$$Z_g < 0.01.$$

Die Ermittlung von Z_g für beliebige Alkane ist nach folgendem Verfahren möglich. Man berechnet den prozentualen Anteil aller am Gleichgewicht beteiligten Konformeren. Das Beispiel n-Pentan sei mit Tabelle 2 verdeutlicht. Daraus ergibt sich

TABELLE 2. KONFORMERE DES n-PENTAN BEI 20°

	Konformere	z_g^i	ΔH (cal/Mol)	γ ($k = 3 \cdot 3$)
1	a/a	0	0	0.4176
2	a/g ^P	1	700	0.1264
3	a/g ^M	1	700	0.1264
4	g ^P /a	1	700	0.1264
5	g ^M /a	1	700	0.1264
6	g ^P /g ^P	2	1400	0.0383
7	g ^M /g ^M	2	1400	0.0383
8	g ^P /g ^M	2	3900	0.00
9	g ^M /g ^P	2	3900	0.00

unmittelbar die mittlere Zahl der gauche-Anordnungen:

$$Z_g = 1 \cdot 0.4176 \cdot 0 + 4 \cdot 0.1264 \cdot 1 + 2 \cdot 0.0383 \cdot 2$$

$$Z_g = 0.659$$

Zur Z_g -Berechnung höherer Alkane ist es zweckmässig, die mittlere Zahl der gauche-Anordnungen für die einzelnen Butanbausteine ($Z_g^1, Z_g^2, \dots, Z_g^i$) festzustellen, und die Gesamtzahl nach

$$Z_g = \sum Z_g^i \quad (2)$$

zu berechnen. Z_g^i erhält man analog aus Gleichung (1), wenn man statt z_g^k den Wert z_g^i (Zahl der gauche-Anordnungen im Konformeren k' bezüglich der Bindung i) einsetzt (vgl. Schema).

	Bindung 1	Bindung 2	... Bindung i	
Konformer k'	$z_g^{1'}$	$z_g^{2'}$... $z_g^{i'}$	$\sum z_g^{k'} = z_g^k$
Konformer k''	$z_g^{1''}$	$z_g^{2''}$... $z_g^{i''}$	$\sum z_g^{k''} = z_g^k$
...
Konformerengleichgewicht	$\sum \gamma z_g^{1'} = Z_g^1$	$\sum \gamma z_g^{2'} = Z_g^2$... $\sum \gamma z_g^{i'} = Z_g^i$	$\sum \sum \gamma z_g^{k'} = \sum \gamma z_g^k = Z_g$

Die Berechnung sei am 3-Methylhexan veranschaulicht. Von den theoretisch denkbaren 27 Staffelnkonformeren sind 12 ohne g^P/g^M -Anordnungen möglich. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE 3. KONFORMERE DES 3-METHYLHEXANS MIT DEN GAUCHE-STELLUNGEN
BEZÜGLICH DER EINZELNEN BINDUNGEN

	Bindung 1 C ₂₋₃	Bindung 2 C ₃₋₄	Bindung 3 C ₄₋₅	Z_{θ}^i	γ
1	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>a</i>	2	0-1885
2	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	3	0-0571
3	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>a</i>	2	0-1885
4	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	3	0-0571
5	<i>g</i>	<i>gg</i>	<i>a</i>	3	0-0571
6	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>a</i>	2	0-1885
7	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	3	0-0571
8	<i>g</i>	<i>gg</i>	<i>a</i>	3	0-0571
9	<i>gg</i>	<i>g</i>	<i>a</i>	3	0-0571
10	<i>gg</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	4	0-0173
11	<i>gg</i>	<i>g</i>	<i>a</i>	3	0-0571
12	<i>gg</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	4	0-0173
	Z_{θ}^1 1-149	Z_{θ}^2 1-114	Z_{θ}^3 0-206	$\sum \gamma Z_{\theta}^i = 2-469$	
$\sum Z_{\theta}^i = 2-469$					

Analog ergeben sich für die Octane die in Tabelle 4 verzeichneten Zahlen.

TABELLE 4. Z_{θ}^i -WERTE FÜR OCTANE

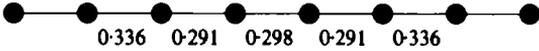
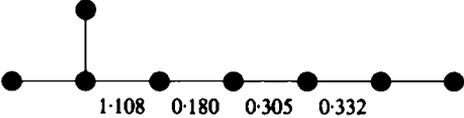
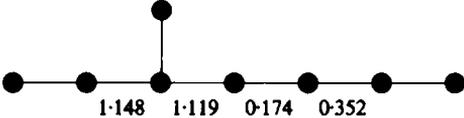
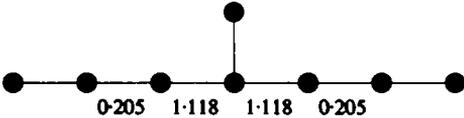
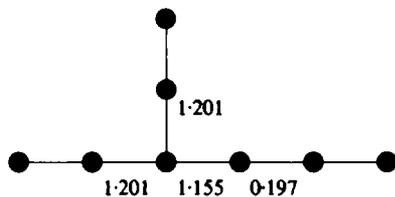
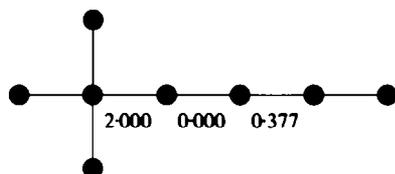
n-Octan	
2-Methylheptan	
3-Methylheptan	
4-Methylheptan	

TABELLE 4—Fortsetzung

3-Äthylhexan



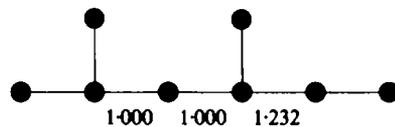
2,2-Dimethylhexan



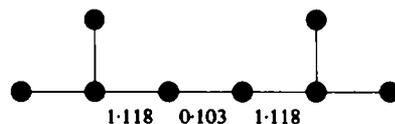
2,3-Dimethylhexan



2,4-Dimethylhexan



2,5-Dimethylhexan



3,3-Dimethylhexan

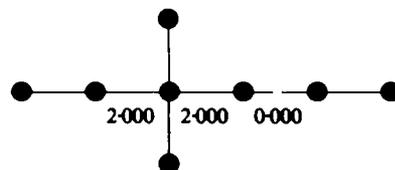
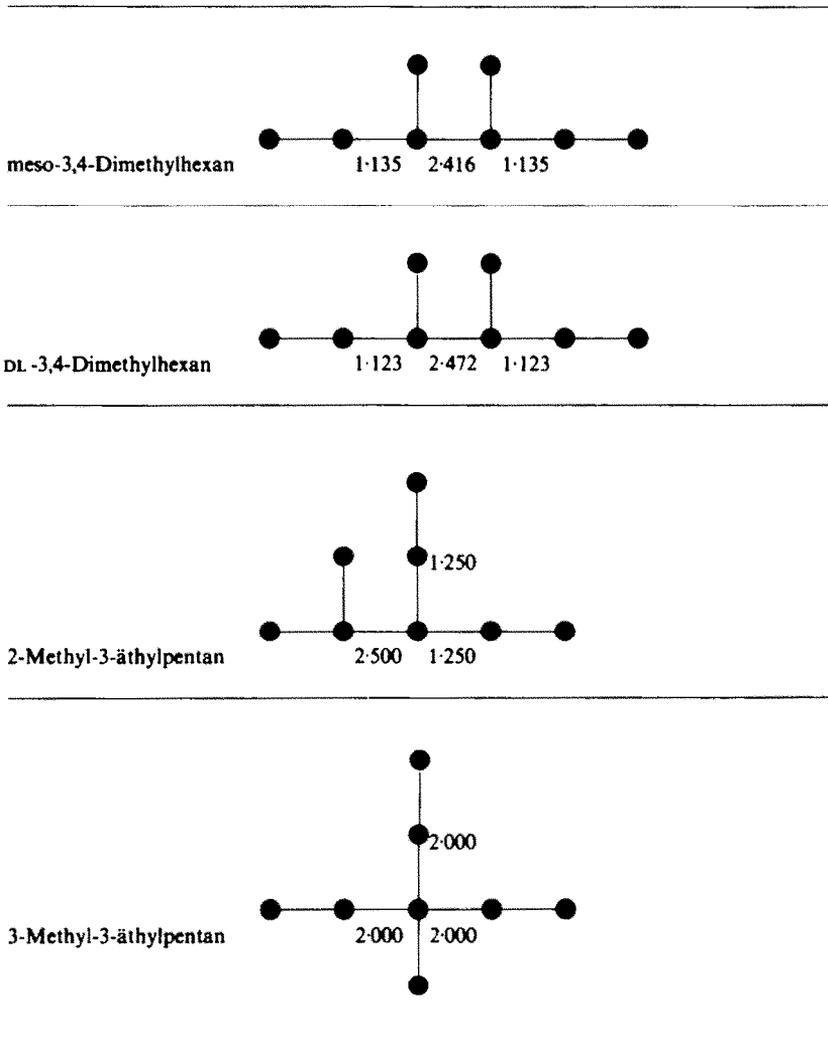


TABELLE 4—Fortsetzung



Die mittlere Zahl der gauche-Anordnungen in den 4 einfach verzweigten Octanen ist also:

2-Methylheptan	$Z_g = 1.93$
3-Methylheptan	$Z_g = 2.79$
4-Methylheptan	$Z_g = 2.65$
3-Äthylhexan	$Z_g = 3.75$

Es zeigt sich, dass diese aus einfachen Überlegungen gewonnenen Werte die Abstufungen der Brechungsindices und Dichten exakt wiedergeben (Abb. 4, 5).

Bemerkenswert ist, dass das geringfügig aber deutlich höhere Molvolumen der

4-Methylalkane gegenüber den 3-Methylalkanen aus der Zahl der gauche-Anordnungen im Molekül unmittelbar hervorgeht. Auf Grund der Berechnung der Molekülradien¹⁰ müsste ein umgekehrter Effekt zu erwarten sein (Tabelle 5). Aus den linearen Abhängigkeiten folgt, dass auch Brechungsindices und Dichten zueinander in

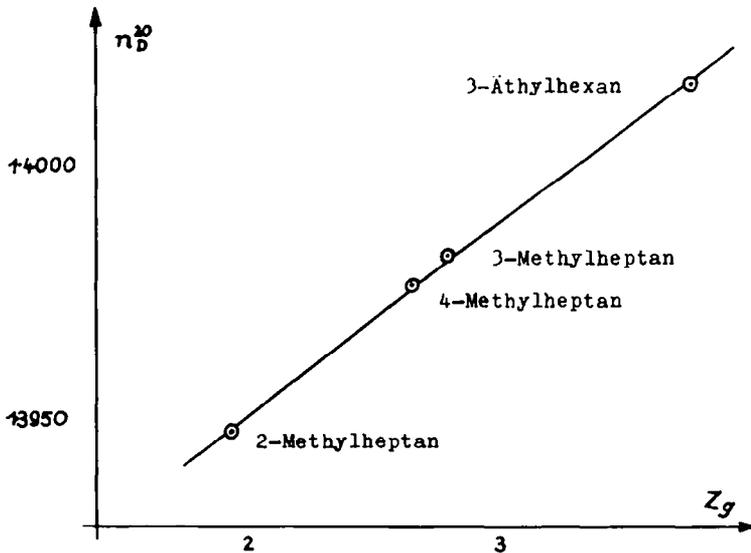


Abb. 4. Lineare Beziehung zwischen Z_g und n_D^{20} bei einfach verzweigten Octanen.

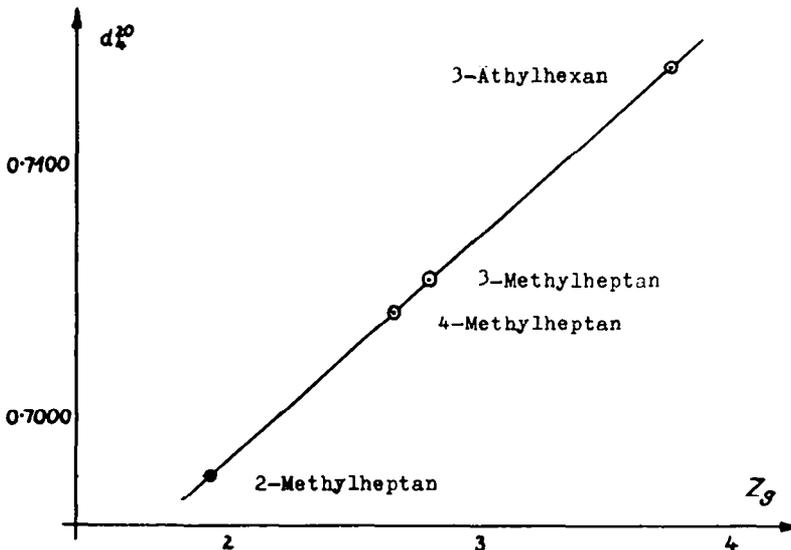


Abb. 5. Lineare Beziehung zwischen Z_g und d_4^{20} bei einfach verzweigten Octanen.

linearem Zusammenhang stehen. Diese Tatsache ergibt sich aus der Lorenz-Lorentz-Gleichung, wenn analog verzweigte Alkane gleich grosse Molrefraktionen besitzen.

Für die Verbrennungswärmen ist ein analoger Zusammenhang zu erwarten. Die Differenzen der experimentell bestimmten Verbrennungswärmen sind aber mit grösseren Fehlern behaftet, da geringfügige Verunreinigungen im untersuchten Kohlenwasserstoff sich wesentlich stärker auswirken. Bei Verunreinigungen von 0.1 % entstehen Fehler bis 0.3‰, auch wenn der methodische Fehler kleiner ist. Das bedeutet aber bei den Octanen bereits einen absoluten Fehler von 0.4 kcal/Mol.

TABELLE 5. VERGLEICH DES MOLVOLUMENS DER EINFACH VERZWEIGTEN OCTANE MIT DEN MOLEKÜLRADIEN UND DEN Z_g -WERTEN

	v_M (exp.)	$\frac{R_v^2}{a_1^3}$ (theor. ¹⁰)	Z_g (theor.)
2-Methylheptan	163.63	1.8913	1.93
3-Methylheptan	161.83	1.7984	2.79
4-Methylheptan	162.11	1.7673	2.65
3-Äthylhexan	159.93	1.6744	3.75

Unter Berücksichtigung dieser Fehlergrenze erkennt man auch bei den Verbrennungswärmen die lineare Abhängigkeit von den Z_g -Werten (Abb. 6).

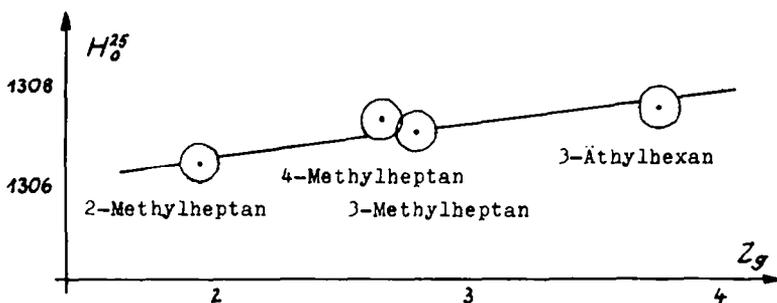


ABB. 6. Lineare Beziehung zwischen Z_g und H_0^{25} bei einfach verzweigten Octanen.

Damit ergeben sich auch lineare Zusammenhänge zwischen Brechungsindex und Verbrennungswärme sowie zwischen Dichte (oder Molvolumen v_M da $M \gg d$) und Verbrennungswärme. Auf eine dieser Gesetzmässigkeiten, nämlich zwischen v_M und H_0^{25} wurde bereits von Allinger⁷ hingewiesen. Aus ihr folgt unmittelbar die "Konformationsregel".

Die Siedepunkte und die gas-chromatographischen Retentionsindices der isomeren Alkane weisen genügend exakt bestimmbare Differenzen auf. Aus ihnen geht hervor, dass im Gegensatz zu den Dichten und Brechungsindices kein einfacher Zusammenhang zur Konformation besteht (Abb. 7). Dass die Siedepunkte nicht analogen

Gesetzmässigkeiten wie Dichte und Brechung folgen, betonten bereits Van Bekkum *et al.*⁴ bei einer kritischen Betrachtung der "sogenannten Auwers-Skita-Regel". Die Zusammenhänge sind hier komplexerer Natur. Von Altenburg¹² wurde eine Näherungsgleichung für die Abhängigkeit der Siedetemperatur isomerer Kohlenwasserstoffe von der Form der Moleküle aufgestellt, in die empirische Konstanten, Dichte und (Trägheits-) Radius eingehen.

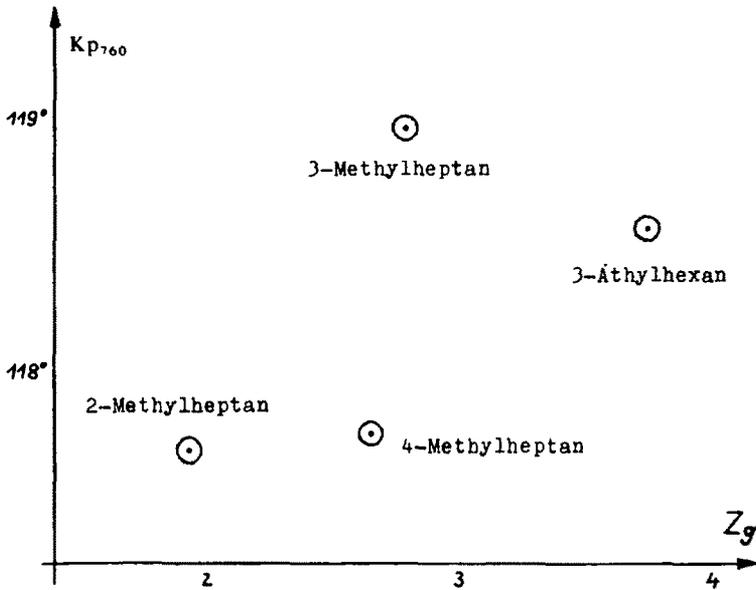


ABB. 7. Fehlende Beziehung zwischen Z_g und $K_{p,760}$ bei einfach verzweigten Octanen.

Die physikalischen Daten der zweifach verzweigten Octane bestätigen die an den einfach verzweigten gewonnenen Ergebnisse (Tabelle 6).

TABELLE 6. PHYSIKALISCHE DATEN DER ZWEIFACH VERZWEIGTEN OCTANE

Verbindung	Z_g	n_D^{20}	d_4^{20}	$H_o^{25,14}$	Sdp. ¹⁵	I
2,2-Dimethylhexan	2.38	1.3936	0.6955	1304.64	106.8	720
3,3-Dimethylhexan	4.00	1.4000	0.7100	1305.68	112.0	744
3-Methyl-3-äthylpentan	6.00	1.4077	0.7275	1306.80	118.3	775
2,3-Dimethylhexan	3.74	1.4010	0.7120	1306.86	115.6	761
3,4-Dimethylhexan	4.69	1.4046	0.7200	1307.04	117.7	771
2-Methyl-3-äthylpentan	5.00	1.4040	0.7193	1307.58	115.7	762
2,4-Dimethylhexan	3.23	1.3953	0.7004	1305.80	109.4	733
2,5-Dimethylhexan	2.34	1.3927	0.6938	1305.00	109.1	729

Ein Vergleich dieser Daten lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

1. n_D^{20} , d_4^{20} und H_O^{25} der Octane mit einem quartären C-Atom sind von den Z_g -Werten linear abhängig.

2. Die Steigungen der Geraden sind mit denen der einfach verzweigten identisch.

$$\Delta n = 0.0038$$

$$\Delta d = 0.0088$$

$$\text{und } \Delta H = 0.7 \quad (\text{kcal/Mol})$$

für gauche-anti-Konformere ($\Delta Z_g = 1$) sind also konstante Grössen.

3. Die Daten der Octane mit einem tertiären C-Atom und der mit einem quartären C-Atom liegen auf Parallelen (Abb. 8-10).

4. Die Daten von 2,5-Dimethylhexan liegen auf Geraden, die einen doppelt so grossen Abstand von den entsprechenden Werten des n-Octans besitzen, wie die der einfach verzweigten Octane (Abb. 11).

5. Die Daten der Octane mit 1,2- und 1,3-ständigen Verzweigungen liegen nicht auf diesen Geraden. 1,2-Ständige Verzweigungen bedingen (wahrscheinlich infolge besonders günstiger Raumfüllung) eine Verschiebung nach grösseren Dichten, 1,3-ständige Verzweigungen (wahrscheinlich infolge des besonders sperrigen Baues des Moleküls) eine geringfügige Verschiebung nach kleineren Dichten. Im Gegensatz zu den "gauche-Effekten", also intramolekularen Wechselwirkungen, die durch den Z_g -Wert beschrieben werden, handelt es sich bei diesen Abweichungen offenbar um einen Effekt der zwischenmolekularen Packung. Während bei den einfach verzweigten

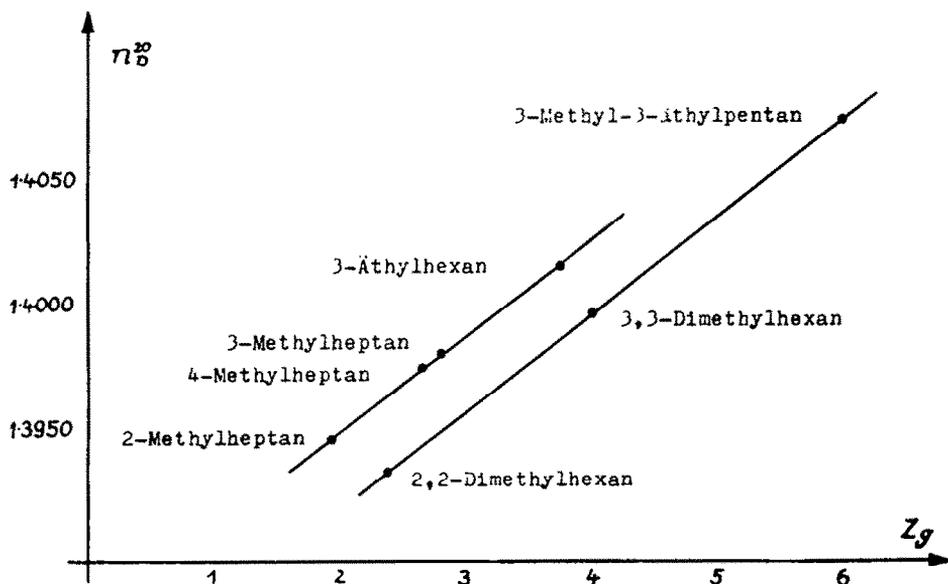


Abb. 8. n_D^{20} von Octanen mit einem tertiären bzw. einem quartären C-Atom in Abhängigkeit von Z_g .

Alkanen Effekt dieser Art als konstant anzusehen sind, gilt das für zweifach verzweigte Octane nur, wenn die Verzweigungsstellen gleichartig bzw. genügend weit entfernt sind.

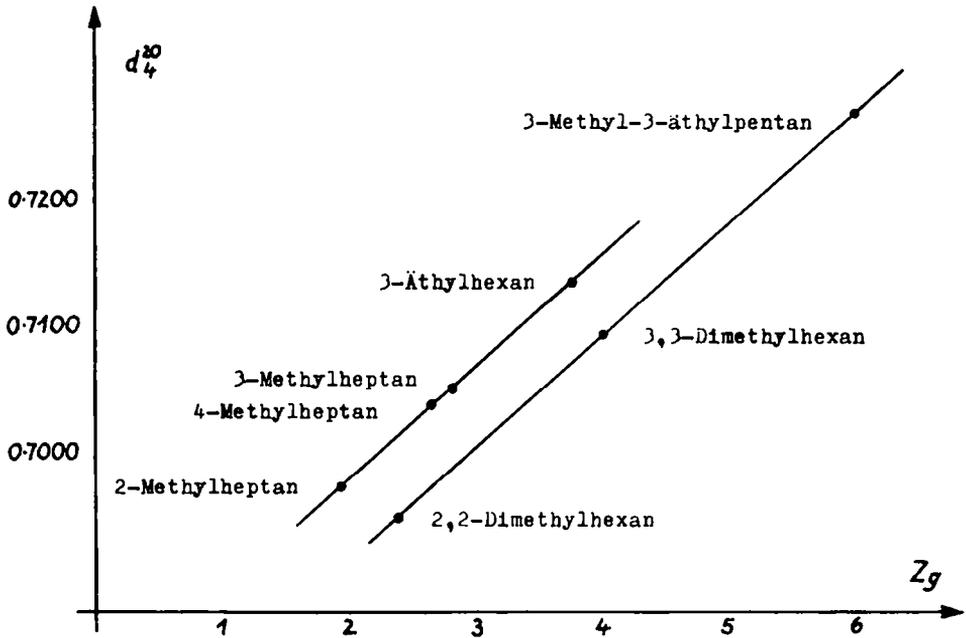


Abb. 9. d_4^{20} von Octanen mit einem tertiären bzw. einem quartären C-Atom in Abhängigkeit von Z_g

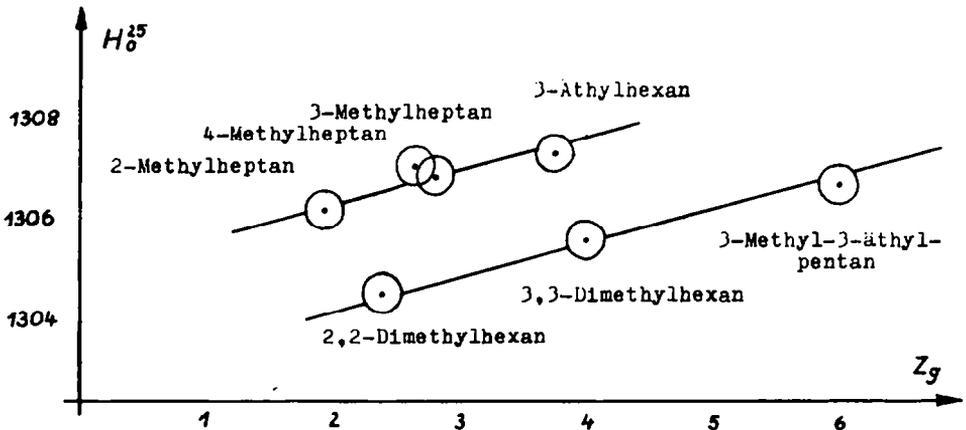


Abb. 10. H_0^{25} von Octanen mit einem tertiären bzw. einem quartären C-Atom in Abhängigkeit von Z_g

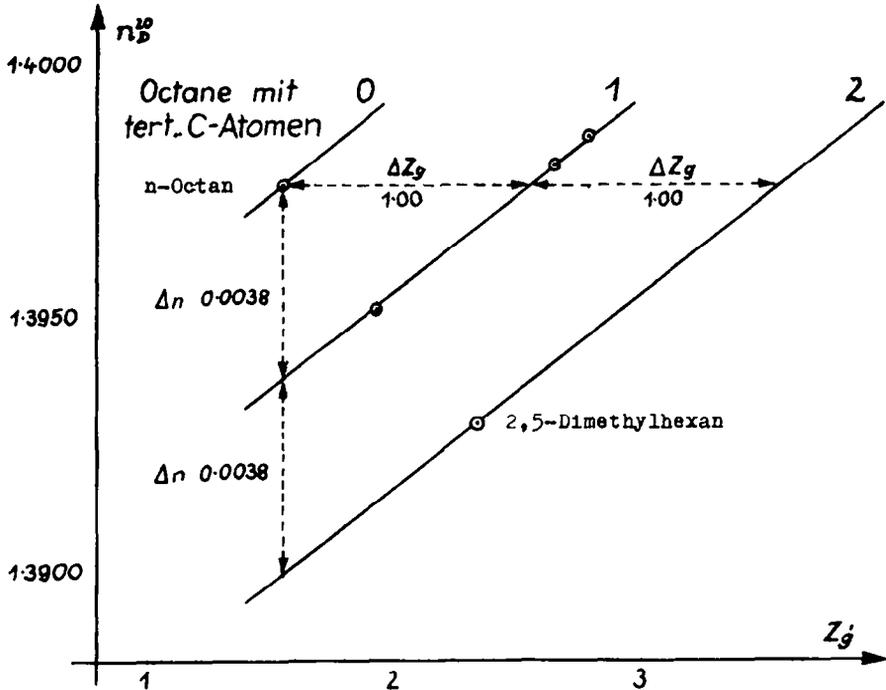


Abb. 11. n_D^{20} von Octanen verschiedenen Verzweigungsgrades in Abhängigkeit von Z_g

Es bietet sich bei genauerer Prüfung der Zusammenhänge eine Möglichkeit, zwischen intra- und intermolekularen Packungseffekten zu unterscheiden. Dafür sind mehr exakte experimentelle Werte für zweifach verzweigte Alkane erforderlich.

Alle aufgezeigten Gesetzmässigkeiten sind analog auch bei Alkanen mit anderer C-Zahl nachzuweisen. Über die Darstellung zahlreicher dazu notwendiger reiner Kohlenwasserstoffe wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Brechungsindices, Dichten und Verbrennungswärmen analog verzweigter isomerer Alkane sind linear abhängig von der im Gleichgewichtszustand vorhandenen mittleren Zahl der gauche-Anordnungen im Molekül.

$$n = n_o + k_n \cdot Z_g \quad (3)$$

$$d = d_o + k_d \cdot Z_g \quad (4)$$

$$H = H_o + k_H \cdot Z_g \quad (5)$$

Mit Hilfe dieser linearen Zusammenhänge und der noch genauer zu beschreibenden Inkremente für verschiedene Verzweigungsarten ist es möglich:

1. physikalische Daten zur Konformationsanalyse zu benutzen;
2. Brechungsindices, Dichten und Verbrennungswärmen für alle Alkane zu ermitteln;

3. aus den physikalischen Daten unbekannter Substanzen Strukturzuordnungen zu treffen und Reinheitsangaben zu machen.

Es eröffnet sich ferner die Möglichkeit, in die allgemein gehaltene Allinger'sche Konformationsregel quantitative Beziehungen einzuführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Octane mit tertiären C-Atomen. Die Darstellung erfolgte über die Grignard-Reaktion nach bekannten Methoden.²³ Die Ausgangssubstanzen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Dehydratisierung der tertiären Alkohole und Hydrierung der entstandenen Olefine führte zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen, die mit konz.

TABELLE 7. AUSGANGSSUBSTANZEN UND REINHIT DER DARGESTELLTEN OCTANE

Verbindung	Ausgangssubstanzen		Reinh.
2-Methylheptan	Aceton	n-Amylbromid	> 99.8 %
3-Methylheptan	Methyläthylketon	n-Butylbromid	> 99.8 %
4-Methylheptan	Essigester	n-Propylbromid	> 99.8 %
3-Äthylhexan	n-Buttersäureester	Äthylbromid	> 99.8 %
2,2-Dimethylhexan	t-Butylbromid	n-Butylbromid	95 %
	2-Methyl-2-bromhexan	Methyljodid	> 99.8 %
3,3-Dimethylhexan	t-Pentylbromid	n-Propylbromid	> 99.8 %
3-Methyl-3-äthylpentan	3-Methyl-3-brompentan	Äthylbromid	> 99.8 %
2,3-Dimethylhexan	Methyl-n-propylketon	Isopropylbromid	> 99.8 %
3,4-Dimethylhexan	Methyläthylketon	sek.-Butylbromid	> 99.8 %
2-Methyl-3-äthylpentan	Isobuttersäureester	Äthylbromid	> 99.8 %
2,4-Dimethylhexan	Methyläthylketon	Isobutylbromid	> 99.8 %
2,5-Dimethylhexan	Isovaleraldehyd	Isopropylbromid	> 99.8 %

H₂SO₄ geschüttelt und durch Destillation über eine 60-cm-Füllkörperkolonne, z. T. durch *präparative Gaschromatographie* rein erhalten wurden.

Octane mit quartärem C-Atom. 1 Mol Grignard-Verbindung in 350 ml Äther wurde mit 1 Mol tert. Alkylhalogenid (Ausgangssubstanzen siehe Tabelle 7) umgesetzt. Der Äther wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand 3 bis 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Zersetzung von überschüssiger Grignard-Verbindung mit Wasser wurde ausgeäthert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels über Natrium destilliert und mit konz. H₂SO₄ behandelt. Die abschliessende Reinigung erfolgte durch Destillation (s. o.) und *präparative Gaschromatographie*.

Brechungsindices. Die Brechungsindices wurden durch mehrfache Messungen am Abbé-Refraktometer (± 0.0001) und am Pulfrich-Eintauchrefraktometer (± 0.00002) gewonnen. Die erhaltenen Daten stimmen weitgehend mit den in der Lit²⁴ beschriebenen überein.

Dichten. Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Die erhaltenen Daten stimmen weitgehend mit den in der Lit²⁴ beschriebenen überein.

²³ E. Terres, L. Brinkmann, D. Fischer, D. Hüllstrung, W. Lorz und G. Weisbrod, *Brennstoff-Chemie* **40**, 279 (1959); E. Leibnitz, W. Hager, G. Sachse und R. Winkler, *J. Prakt. Chem.* **281**; 275 (1959).

²⁴ F. D. Rossini und Mitarb., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*. Pittsburgh (1953).

Gaschromatographische Retentionsindices. Die gaschromatographischen Analysen wurden am Giede GCHF 18 durchgeführt. Dabei wurden folgende Bedingungen gewählt: Säulentyp: Apiezon L; Säulenlänge: 2 m; Temperatur: 90°; Trägergas: 5·8 l H₂/Std.; Det.: WLD; Zellstrom: 200 mA. Die erhaltenen Indices stimmen weitgehend mit den unter ähnlichen Bedingungen bestimmten Daten von Adlard *et al.*²⁵ überein.

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgte im Rahmen der Vertragsforschung mit dem VEB Kombinat "Otto Grotewohl" Böhlen.

²⁵ E. A. Adlard, J. F. K. Huber, W. H. McCamley, A. B. Littlewood, W. T. Swanton und M. T. Westaway, *J. Gas Chromatog.* 1 (1966).