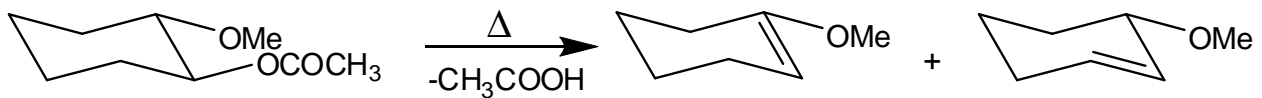


OC-F Assistent (Datum, Unterschrift): _____

Berechnung der Esterpyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan



Protokoll

zum

Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene 1

Unter der Anleitung von

Dr. Thorsten Winkler und Felix Köhler

AK Prof. Dr. Rainer Herges

Bearbeitet und vorgelegt von

Simon Knapp

CAU Kiel

WS 2009/2010

1. Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

Die Pyrolyse von Estern **1** unter der Ausbildung eines Alkens **2** und der Abspaltung einer Carbonsäure **3** ist in der präparativen organischen Chemie von nicht zu vernachlässigender Bedeutung. Gegenüber der klassischen β -Eliminierung unterscheidet sie sich in einigen signifikanten Punkten.^[1] So tritt die Abgangsgruppe mit seinem nukleophilen Carbonyl-Sauerstoffatom auch gleichzeitig als Base auf. Außerdem folgt die Esterpyrolyse nicht der Barton-Regel, nach der Abgangsgruppe und abzuspaltendes Proton anti stehen müssen; vielmehr findet man ausschließlich syn-Eliminierungen vor.

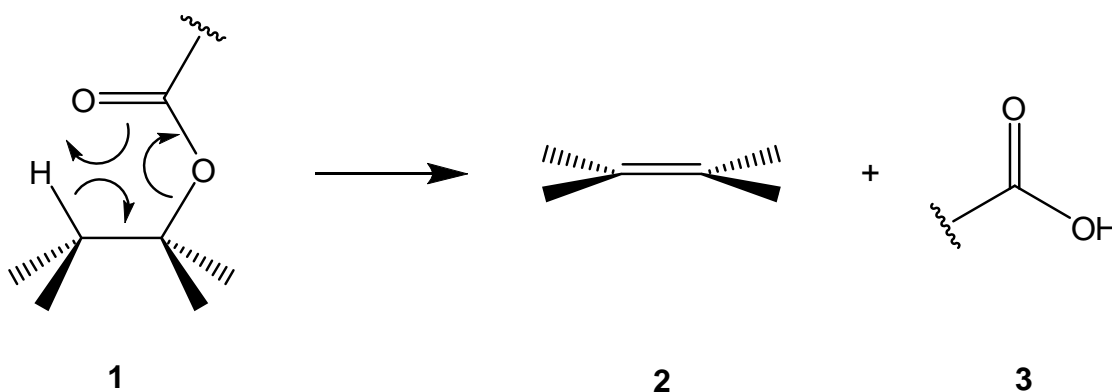


Abb. 1: Die Esterpyrolyse ist eine syn-Eliminierung.

Wie in Abbildung 1 bereits angedeutet, verläuft die Esterpyrolyse über einen cyclischen Übergangszustand **4**. Ähnlich wie bei der Diels-Alder-Reaktion werden insgesamt drei Elektronenpaare verschoben, allerdings werden hier aus einer π - und zwei σ -Bindungen eine neue σ - sowie zwei neue π -Bindungen geschaffen. Die Verschiebung der Bindungselektronen verläuft konzertiert, Bindungsbruch und Bindungsbildung verlaufen also gleichzeitig.

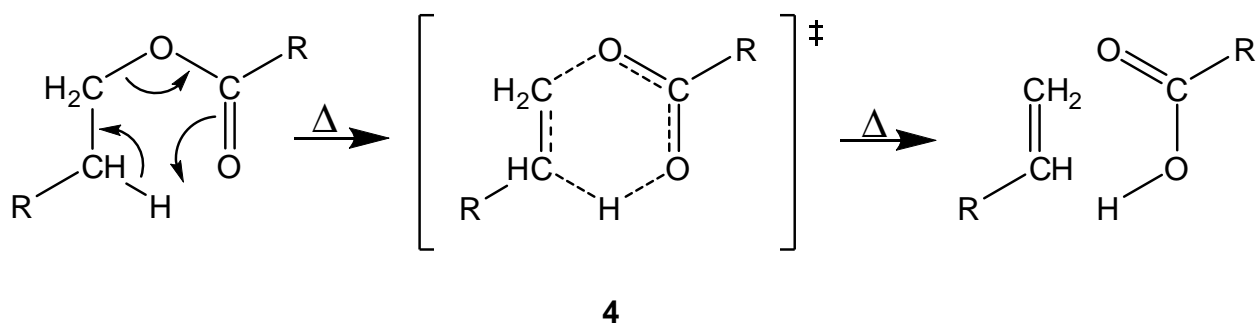


Abb. 2: Die Esterpyrolyse verläuft über einen cyclischen Übergangszustand.

Des Weiteren bleibt zu sagen, dass es einiger Energie bedarf, bis sich die verhältnismäßig stabilen Ester zersetzen. So verläuft eine Esterpyrolyse erst ab ca. 300 °C in befriedigender Ausbeute; man spricht deshalb auch von einer thermischen Eliminierung.

Zusammenfassend lassen sich die Eigenarten der Esterpyrolyse wie folgt beschreiben: Es handelt sich um eine thermische β -Eliminierung mit einem cyclischen, syn-periplanaren Übergangszustand, bei der die Abgangsgruppe auch gleichzeitig als Base auftritt.

Vor allem bei Eliminierungen aus cyclischen Systemen ist ein Wissen um die Stereoselektivität einer Reaktion wichtig, um die entstehenden Produkte richtig vorhersagen zu können.

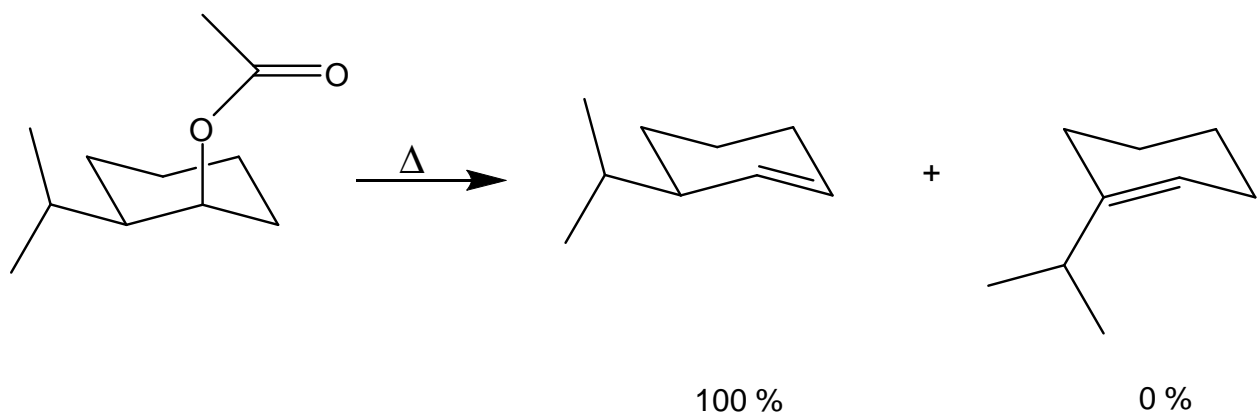


Abb. 3: Die Esterpyrolyse verläuft stereoselektiv syn.

Verwandte Reaktionen sind die Chugaev-Reaktion, bei der Alkene aus Xanthogenaten entstehen, sowie die Cope-Eliminierung, bei der ein sekundäres Hydroxylamin aus einem tertiären Aminoxid eliminiert wird.^[2]

2. Reaktionsübersicht

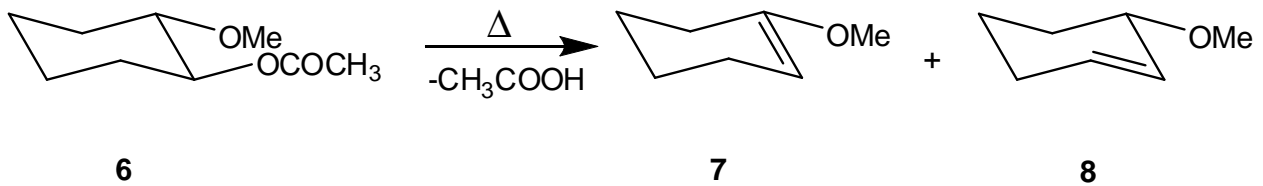


Abb. 4: Esterpyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan (6).

Die zu berechnende Esterpyrolyse sieht die thermische Eliminierung von Essigsäure (5) aus trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan (6) vor, bei der die beiden Produkte Methoxycyclohex-1-en (7) und Methoxycyclohex-2-en (8) entstehen können. Diese beiden Produkte sind möglich, da sowohl die Methoxy- als auch die Acetoxy-Gruppe äquatorial angeordnet sind und somit anti zueinander stehen. Sowohl am C-2-Kohlenstoffatom als auch am C-6-Kohlenstoffatom sind somit Wasserstoffatome in syn-Stellung zur Acetoxy-Gruppe zu finden, die eliminiert werden können. Bei der Reaktion durchläuft das Reagenz einen cyclischen Übergangszustand, in dem Bindungsbruch und Bindungsbildung konzertiert voran schreiten.

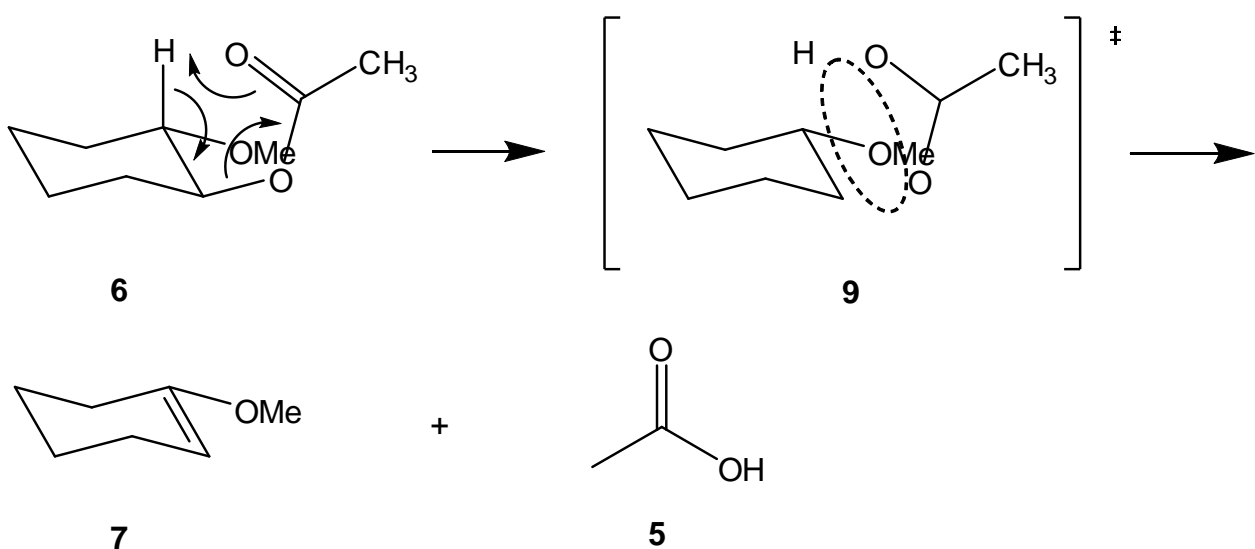


Abb. 5: Reaktionsmechanismus mit Bildung des 1-Hexens 7.

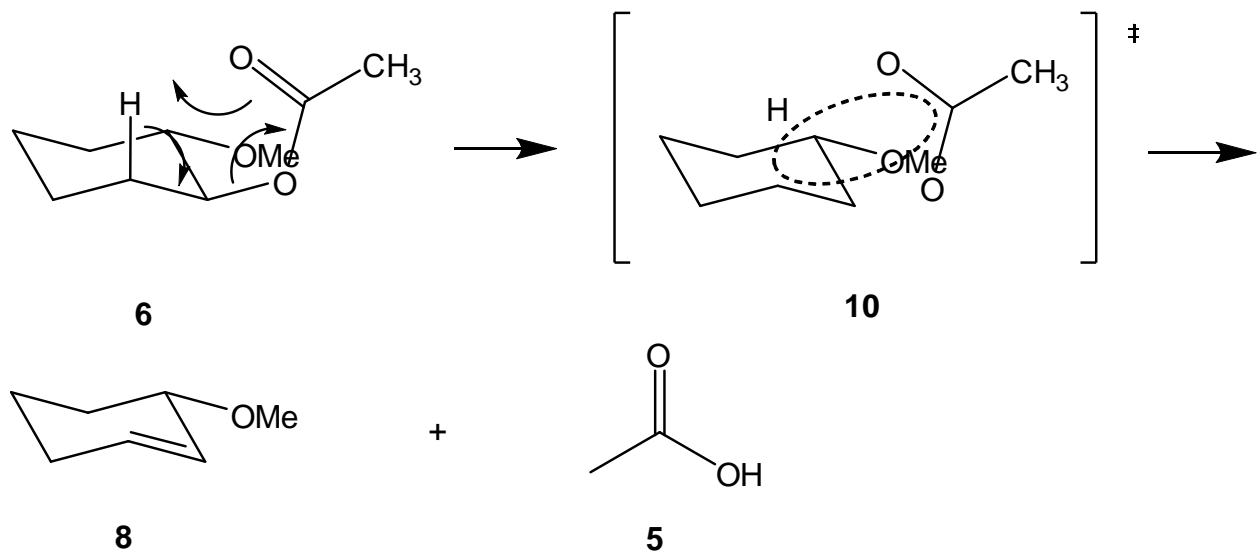


Abb. 6: Reaktionsmechanismus mit Bildung des 2-Hexens **8**.

3. Aufgabenstellung

Es soll der Energieverlauf der Esterpyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan (**6**) berechnet werden. Dafür sollen die Bildungsenthalpien (*heat of formation*) des Edukts, der Übergangszustände und der Produkte berechnet werden. Außerdem soll der Energieverlauf graphisch dargestellt und die Reaktionsenthalpie sowie die Aktivierungsenergie für die Bildung beider Produkte bestimmt werden. Abschließend soll an Hand der erhaltenen Daten beurteilt werden, ob es ein thermodynamisch bevorzugtes und ein kinetisch bevorzugtes Produkt gibt.

4. Allgemeine Arbeitstechniken

Zur Berechnung der Energien wurden die Programme HyperChem Professional und Gaussian verwendet.^{[3],[4]}

Für die Berechnung auf semiempirischem Niveau (PM3) wurden die Strukturen von Edukt und Produkten mit Hilfe der graphischen Oberfläche von HyperChem gezeichnet und optimiert. Um genauere Daten zu erhalten, wurden die Energien anschließend auf dichtefunktionalem Niveau mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G* mit Gaussian berechnet.

4.1 Berechnung der Pyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan auf PM-3-Niveau

Die Berechnungen mit HyperChem ergaben folgende Werte für die Bildungsenthalpien:

Tab. 1: Bildungsenthalpien des Edukts, der Übergangszustände und der Produkte auf PM3-Niveau.

Substanz	$\Delta_f H$ [kcal/mol]
trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan 6	-145.981
Übergangszustand 9	-93.623
Übergangszustand 10	-90.781
Methoxycyclohex-1-en 7	-43.897
Methoxycyclohex-2-en 8	-39.267
Essigsäure 5	-102.080
Σ Produkte 1-Hexen	-145.977
Σ Produkte 2-Hexen	-141.347

Daraus folgt für Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien unmittelbar:

Tab. 2: Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien auf PM3-Niveau.

Substanz	E_A [kcal/mol]	$\Delta_R H$ [kcal/mol]
Σ Produkte 1-Hexen (blau)	52.358	0.004
Σ Produkte 2-Hexen (rot)	55.200	4.634

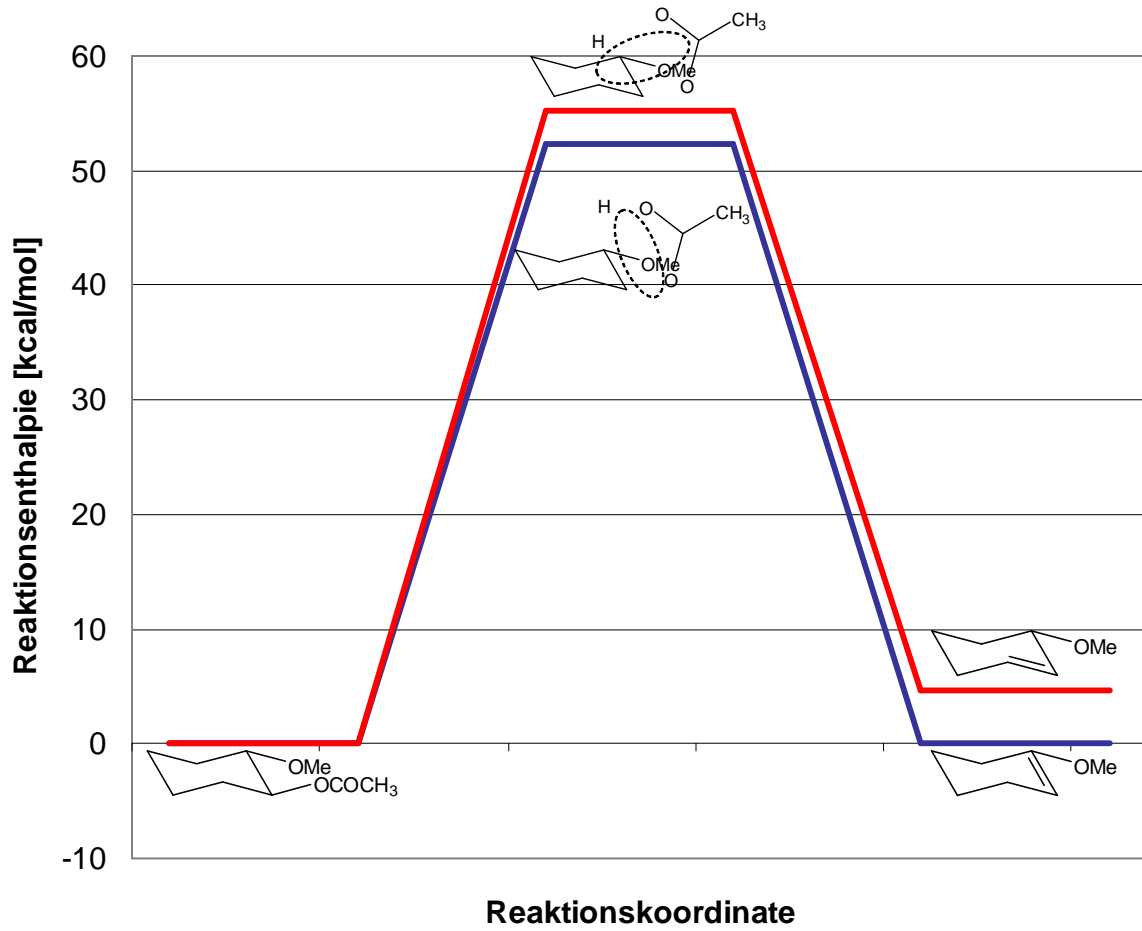


Abb. 7: Energieschema nach PM3-Niveau.

4.2 Berechnung der Pyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan auf B3LYP/6-31G*-Niveau

Die Berechnungen mit Gaussian ergaben folgende Werte:

Tab. 3: Hartree-Fock-Energien, Nullpunktsenergien, Gibbs freie Energien und niedrigste Frequenzen des Edukts, der Übergangszustände und der Produkte.

Substanz	HF [Hartree]	E ₀ [Hartree]	G [Hartree]	Nimag; low freq [Hz]
trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan 6	-578.2684324	-578.021987	-578.061221	0; 48.052
Übergangszustand 9	-578.1942896	-577.955411	-577.995425	1; -871.683
Übergangszustand 10	-578.1968992	-577.958177	-577.999040	1; -1016.942
Methoxycyclohex-1-en 7	-349.1751574	-348.994802	-349.026880	0; 92.244
Methoxycyclohex-2-en 8	-349.1630520	-348.983443	-349.016021	0; 82.616
Essigsäure 5	-229.0817872	-229.019761	-229.047033	0; 65.556
Σ Produkte 1-Hexen	-578.2569446	-578.014563	-578.073919	
Σ Produkte 2-Hexen	-578.2448392	-578.003204	-578.063054	

Aus den Nullpunktsenergien E₀ berechnen sich die Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien unmittelbar:

Tab. 4: Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien auf B3LYP/6-31G*-Niveau.

Substanz	E _A [kcal/mol]	Δ _R H [kcal/mol]
Σ Produkte 1-Hexen (blau)	42.0	4.4
Σ Produkte 2-Hexen (rot)	40.2	12.0

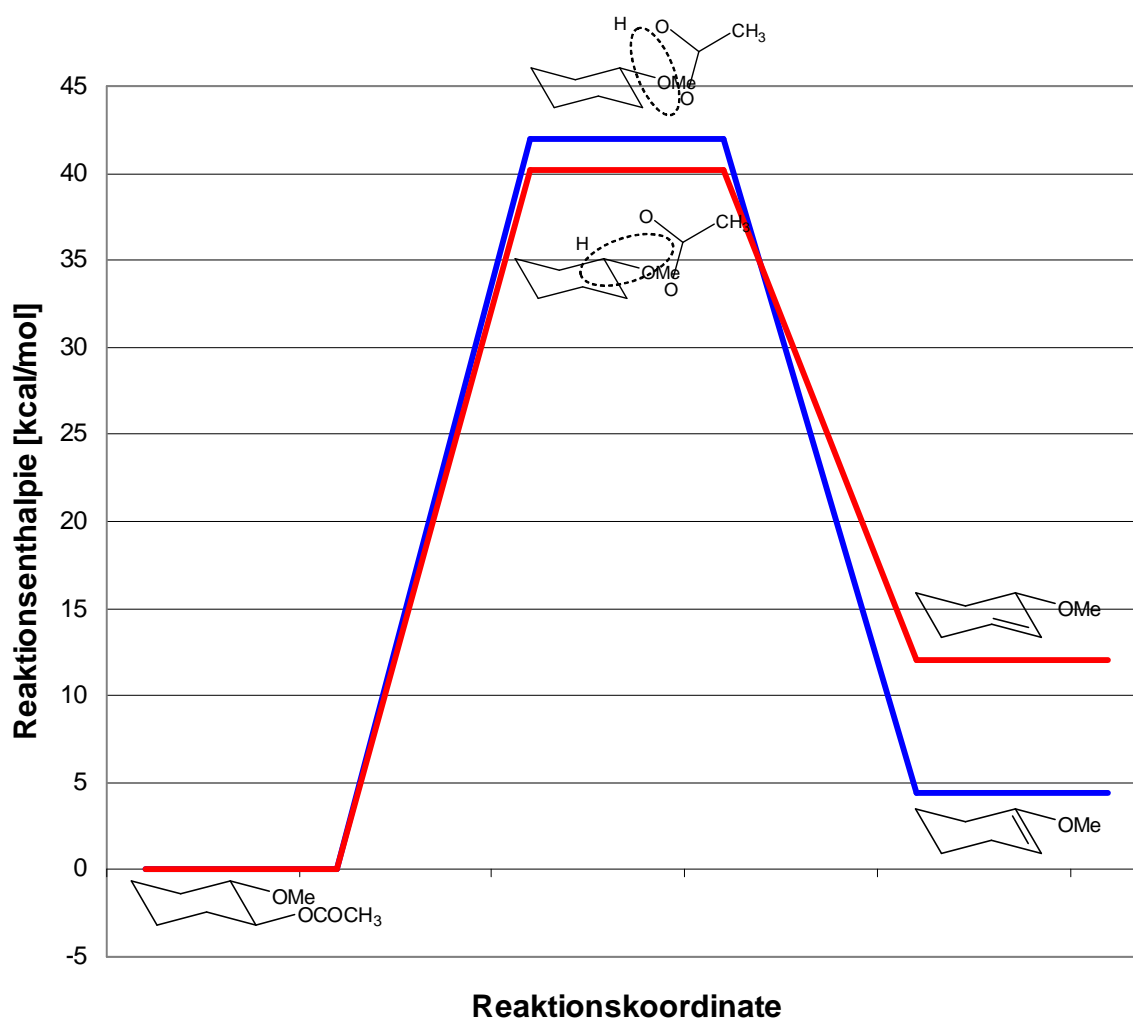


Abb. 8: Energieschema nach B3LYP/6-31G*-Niveau.

5. Fazit

Bei den quantenmechanischen Berechnungen der Esterpyrolyse von trans-1-Acetoxy-2-methoxycyclohexan mit den Programmen HyperChem und Gaussian gab es keine nennenswerten technischen Probleme.

Wenig überraschend sind die Reaktionsenthalpien der endothermen (s.o.) Esterpyrolyse sowohl auf semiempirischem als auch auf dichtefunktionalem Niveau positiv, d.h. die Reaktion läuft in jedem Falle nur unter Energiezufuhr ab.

Laut der PM3-Rechnung ist das 1-Hexen **7** sowohl kinetisch als auch thermodynamisch das stabilste Produkt, da sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Reaktionsenthalpie weniger positiv ist als beim 2-Hexen **8**.

Überraschenderweise wird dieses Ergebnis durch die Gaussian-Rechnung auf dem Niveau B3LYP/6-31G* nicht bestätigt. Zwar ist Methoxycyclohex-1-en (**7**) auch auf

dichtefunktionalem Niveau thermodynamisch das stabilste Produkt, hat also die kleinste Reaktionsenthalpie, kinetisch jedoch wird Methoxycyclohex-2-en (**8**) bevorzugt, da der Übergangszustand **10** geringere Energie aufweist. In Abbildung 8 ist deutlich zu erkennen, dass es ein kinetisch – und ein thermodynamisch stabiles Produkt gibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, unter der Annahme, dass der Gaussian-Rechnung mehr Vertrauen geschenkt werden darf, die semiempirische Methode mit dem Programm HyperChem Ergebnisse liefert, die den kinetisch kontrollierten Verlauf der Esterpyrolyse nicht korrekt vorhersagen.

6. Literatur

- [1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, S.1046.
- [2] U. Lüning, *Organische Reaktionen*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2007**, S. 60 f.
- [3] Hyperchem Professional 7.52, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, USA.
- [4] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.