

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, III ¹⁾

Die sterische Beschleunigung der Thermolyse hochverzweigter Alkane ²⁾

Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüdhardt *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 28. Mai 1976

Eine Reihe hochgespannter, durch Verknüpfung von zwei quart. C-Atomen ausgezeichneter Alkan-Kohlenwasserstoffe **1** wurde synthetisiert und ihr thermischer Zerfall kinetisch untersucht. Der Einfluß der Gruppengröße auf die Zerfallskonstanten ist um Größenordnungen stärker als bei der Azoalkanthermolyse, obwohl in beiden Reaktionen die gleichen tert. Alkylradikale **2** gebildet werden. Die sterische Beschleunigung wird daher durch Front-Strain-Wirkung über die zentrale C—C-Bindung als Grundzustands-Spannungseffekt gedeutet. Hierfür spricht auch die beobachtete Korrelation der Thermolysekostenanten der Kohlenwasserstoffe **1** mit den empirisch nach Lit. ^{4,1)} ermittelten sterischen Substituentenkonstanten E_s^\ddagger :

$$\lg k = -2.78 E_s^\ddagger + A \quad (r = 0.983)$$

welche die Abschätzung der thermischen Stabilität weiterer Kohlenwasserstoffe **1** gestattet. Es wird anhand von Lit.-Daten aufgezeigt, daß auch das Verhältnis der Dimerisation und Disproportionierung von Alkylradikalen mit deren E_s^\ddagger -Konstanten korreliert.

Thermolabile Hydrocarbons, III ¹⁾

Steric Acceleration of the Thermolysis of Highly Branched Alkanes ²⁾

A series of highly strained alkanes **1**, distinguished by a carbon-carbon bond between two quaternary centers was prepared and their thermolysis constants were determined. The influence of the group sizes on the thermolysis rates is by several orders of magnitudes larger than it was previously observed for azoalkane thermolysis reactions, although in both reactions the same tertiary alkyl radicals **2** are generated. The abnormal steric acceleration is therefore interpreted by Front-Strain action via the central carbon-carbon bond in the ground state of **1**. This is supported by a correlation of the thermolysis constants and steric substituent constants E_s^\ddagger , which were obtained by the empirical method suggested by Fujita et al. ^{4,1)}. This correlation

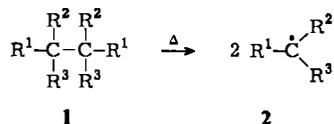
$$\lg k = -2.78 E_s^\ddagger + A \quad (r = 0.983)$$

allows an estimation of the thermal stability of further hydrocarbons **1**. On the basis of data from the literature it is shown, that the ratio of dimerisation vs. disproportionation for alkyl radicals is also correlated by E_s^\ddagger -constants.

¹⁾ II. Mitteil.: H.-D. Beckhaus, J. Schoch und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. 109, 1369 (1976).

²⁾ Aus der Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975.

Die von *Gomberg* im Jahre 1900 beobachtete reversible homolytische Dissoziation einer C–C-Bindung unter Bildung von Triphenylmethylradikalen³⁾ gilt als Geburtsstunde der Chemie freier Radikale⁴⁾. Erst in jüngerer Zeit konnte gezeigt werden, daß das im Gleichgewicht auftretende Dimere nicht Hexaphenylethan, sondern das α,p -Dimere ist^{5, 5)}. Der Gombergsche Versuch regte in der Folgezeit nicht nur zu zahlreichen Arbeiten über substituierte Triarylmethylradikale und deren Dimerisationsgleichgewicht an⁶⁾, sondern auch zur Untersuchung der Thermolyse „hexasubstituierter Ethane“ **1** in „trisubstituierte Methylradikale“ **2**.



Dabei wurde festgestellt, daß die Thermolysegeschwindigkeit von **1** außerordentlich stark von den Substituenten $\text{R}^1 - \text{R}^3$ beeinflusst wird. Repräsentative, zu Beginn unserer Arbeit bekannte Thermolysetemperaturen (normiert für $t_{1/2} = 1$ h) finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Thermolysetemperaturen von Kohlenwasserstoffen **1**, normiert für $t_{1/2} = 1$ h

Nr.	R ¹	R ²	R ³	T °C	Medium	Lit.
1a	H	H	H	695	Gasphase	7)
1b	H	H	CH ₃	590	Gasphase	8)
1c	H	CH ₃	CH ₃	565	Gasphase	9)
1d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	475	Gasphase	10)
1e	c-C ₃ H ₇	c-C ₃ H ₇	c-C ₃ H ₇	≈ 280	Decalin	11)
1f	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	≈ 260	Kristall	12)
1g	C ₆ H ₅	2-C ₃ H ₇	CH ₃	110	Chlorbenzol	13)
1h	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	≈ 140	Brombenzol	12)
1i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	-10	Brombenzol	14)

Die ungewöhnlich hohe Beschleunigung der Thermolyse von **1a**–**1i** – sie entspricht formal dem Faktor 10^{30} – wurde¹⁵⁾ ebenso wie der Substituenteneinfluß auf das Dimerisationsgleichgewicht der Triarylmethylradikale⁶⁾ durch sterische und elektronische Effekte gedeutet. So

³⁾ Alle Lit. bei *J. M. McBride*, *Tetrahedron* **30**, 2009 (1974).

⁴⁾ *C. Walling*, *Free Radicals in Solution*, 1. Aufl., S. 3, J. Wiley Publ., New York 1957.

⁵⁾ *H. Lankamp*, *W. T. Nauta* und *C. McLean*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249; *H. A. Staab*, *H. Brettschneider* und *H. Brunner*, *Chem. Ber.* **103**, 1101 (1970); *H. Volz*, *W. Lotsch* und *H.-W. Schnell*, *Tetrahedron* **26**, 5343 (1970).

^{6a)} *S. z. B. G. W. Wheland*, *Advanced Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 680ff., John Wiley Inc. New York, 1949. – ^{6b)} *M. Ballester* in *Free Radicals in Solution*, S. 123, Butterworths, London 1967, und *Pure Appl. Chem.* **15**, 123 (1967).

⁷⁾ *M. C. Lin* und *M. H. Back*, *Can. J. Chem.* **45**, 2115 (1967); *A. Burcat*, *G. B. Skinner*, *R. W. Crossley* und *K. Scheller*, *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 345 (1973).

⁸⁾ *T. Bérces*, *L. Seres* und *F. Márta*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **71**, 31 (1972). Dieser Wert ist mit einer Abschätzung belastet, da *n*-Butan bei der Thermolyse nur zu 21% an der C²–C³-Bindung gespalten wird, s. *J. F. Large*, *R. Martin* und *M. Niclause*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 961.

⁹⁾ *W. Tsang*, *J. Chem. Phys.* **43**, 352 (1965).

¹⁰⁾ *W. Tsang*, *J. Chem. Phys.* **44**, 4283 (1966).

¹¹⁾ *J. C. Martin* und *J. W. Timberlake*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 978 (1970).

¹²⁾ *K. Ziegler* und *W. Deparade*, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 123 (1950).

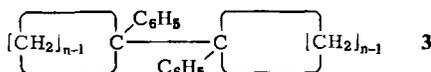
¹³⁾ *P. D. Bartlett* und *J. M. McBride*, *Pure Appl. Chem.* **15**, 89 (1967).

¹⁴⁾ *K. Ziegler*, *A. Seib*, *K. Knoevenagel*, *P. Herte* und *F. Andreas*, *Liebigs Ann. Chem.* **551**, 150 (1942).

¹⁵⁾ *K. Ziegler*, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949).

bewirken α -Phenylgruppen in **1** eine elektronische Stabilisierung der Radikale **2** und damit einen schnelleren Zerfall von **1**. Andererseits wird die sterische Grundzustandsspannung in **1** durch die Größe der Gruppen $R^1 - R^3$ bestimmt. Da der Übergangszustand der Bindungsdissoziation von **1** den entstehenden planaren Radikalen **2** nahesteht¹⁶⁾, wird die Spannung im Zuge der Thermolyse abgebaut, was ebenfalls zerfallsfördernd wirkt. Eine klare Trennung der beiden Effekte ist bisher nicht gelungen. Die Daten in Tab. 1 ließen vermuten, daß der elektronische Effekt dominiert, da alle in Lösung untersuchten Verbindungen **1** – mit Ausnahme von **1e** – α -Phenylgruppen tragen. Die überraschend niedrig erscheinende Zerfallstemperatur von Hexacyclopropylethan (**1e**) wurde als Argument für den stabilisierenden Einfluß von α -Cyclopropylgruppen auf Radikalzentren gewertet¹¹⁾.

Andererseits wies auch der bereits bei 280°C mit $t_{1/2} = 1$ h eintretende Zerfall von Hexaethylathan **11** ($R^1 - R^3 = C_2H_5$; 3,3,4,4-Tetraethylhexan) darauf hin, daß auch der sterische Effekt allein zu drastischer Destabilisierung von **1** führen kann¹⁷⁾. Auch die Untersuchung der Thermolysekonstanten von 1,1'-Diphenyl-bi(cycloalkylen) **3**¹⁾ zeigte, daß die sterische Beschleunigung im Sinne des Front-Strains¹⁸⁾ die Zerfallskonstanten von **3** stärker beeinflußt als radikalstabilisierende oder I-Strain-Effekte¹⁾. Die jüngsten Arbeiten von K. U. Ingold et al.¹⁹⁾, in denen gezeigt wurde, daß reine Alkylradikale **2** dann sogar beständig sind, wenn die Reste $R^1 - R^3$ sperrige Gruppen sind, weisen erneut auf die außerordentliche Wirkung sterischer Effekte hin.



Um die sterische Beschleunigung der Homolyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu studieren und sie mit radikalstabilisierenden Substituenteneffekten zu vergleichen, haben wir eine Reihe „hexasubstituierter Ethane“ dargestellt und deren Thermolyse untersucht.

Synthetische Arbeiten

Die Synthese hexasubstituierter Ethane **1** wurde in der Literatur meist nach dem einfachsten Prinzip der Verknüpfung der beiden quartären C-Atome durch Radikaldimerisation vorgenommen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Radikaldimerisation wegen des Gewinn einer vollen C – C-Bindungsenergie und der fehlenden oder höchstens geringen Aktivierungsbarriere²⁰⁾ hohe Triebkraft besitzt, so daß zu hoffen war, daß auch energiereiche, hochgespannte Verbindungen auf diesem Wege zugänglich sind. Eine gravierende Begrenzung dieses Synthesepinzips bildet dabei aber die mit der Dimerisation konkurrierende, ebenfalls stark exotherm verlaufende Disproportionierung von zwei Radikalen²⁰⁾, die mit steigender Anzahl β -ständiger H-Atome ansteigt. Zahlreiche dieses Prinzip verfolgende Syntheseverfahren sind in der Literatur beschrieben²⁾, die sich nur durch die Erzeugung der tert. Alkylradikale unterscheiden und wegen der einschränkenden Disproportionierung meist nur schlechte bis mäßige Ausbeuten liefern.

¹⁶⁾ ^{16a)} Ch. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970). –

^{16b)} Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekesel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Appl. Chemistry, Vol. 4, p. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971. – ^{16c)} Ch. Rüchardt, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.

¹⁷⁾ Vorläufige Mittel.: H.-D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1971.

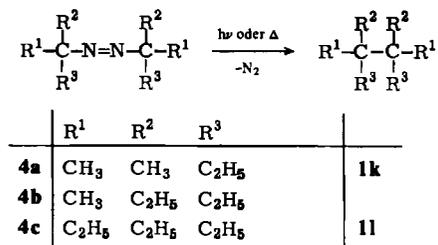
¹⁸⁾ Zur Definition s. J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason und H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1969 (1974), und dort zit. Lit.

¹⁹⁾ D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).

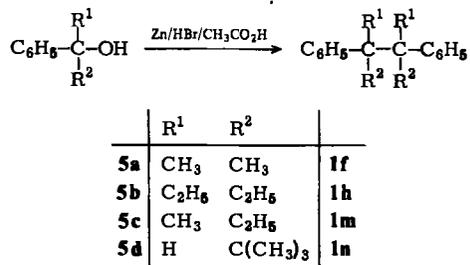
²⁰⁾ M. J. Gibian und R. C. Corley, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973).

Zum Auffinden der besten Methodik haben wir die Darstellung von **11**¹⁷⁾ nach verschiedenen Verfahren versucht. Es wurde 1,1-Diethylpropylchlorid in Ether mit Magnesium gekocht²¹⁾, 3-Ethyl-3-pentanol in HBr/Eisessig mit Zink behandelt¹⁴⁾ und 3,3'-Diethyl-3,3'-azopentan (**4c**) in Substanz oder in n-Octadecan auf 170–180°C erhitzt oder in Petrolether bei –40°C bestrahlt ($\lambda \approx 360$ nm). In allen Versuchen war **11** gaschromatographisch in ca. 5proz. Ausbeute nachweisbar. Auch beim Erhitzen von Di-*tert*-butylperoxid in 3-Ethylpentan²²⁾ entsteht **11** nur in geringer Ausbeute.

Zur präparativen Isolierung von **1k** und **11** bevorzugten wir schließlich die am wenigsten von Nebenreaktionen gestörte photochemische oder thermische Spaltung der gut in großer Menge zugänglichen Azoalkane **4a** und **4c**²³⁾.



Die Isolierung wurde durch Destillation in der Drehbandkolonne, die Reinigung durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure vorgenommen. Der Versuch, auch **4b** in gleicher Weise zu **1** (R¹ = CH₃, R² = R³ = C₂H₅) umzusetzen, war ohne Erfolg. Es bleibt unerklärt, ob in diesem Beispiel die Dimerisation nicht mit der Disproportionierung konkurrieren kann oder ob die Folgeprodukte der durch Disproportionierung entstehenden Alkene die Isolierung unmöglich machten. **1e** wurde, wie in der Literatur¹¹⁾ beschrieben, nach dem gleichen Verfahren präpariert. Da die Grenzen der Synthese von Kohlenwasserstoffen **1** nach dem Dimerisierungsverfahren offensichtlich wurden, versuchten wir ein neues Syntheseprinzip, das von der bekannten Tatsache ausgeht²⁰⁾, daß die Dimerisation von Radikalen des Benzyltyps meist wesentlich bessere Ausbeuten liefert. So ließen sich die phenylsubstituierten Verbindungen **1f**, **1h**, **1m** und **1n** aus den Alkoholen **5a–d** mit Zink in HBr/Eisessig¹²⁾ in guten Ausbeuten darstellen.

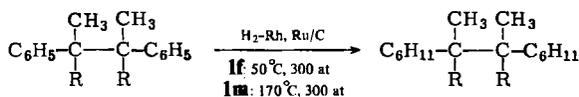


²¹⁾ Arbeitsweise nach D. T. Flood und G. Calingaert, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1211 (1934).

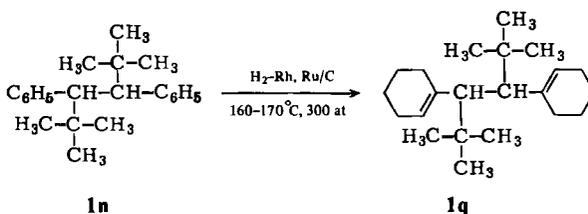
²²⁾ A. P. Meshcheryakov und E. I. Erzyutova, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim. **1966**, 116 [C. A. **64**, 15774h (1966)].

²³⁾ W. Duismann, H.-D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1348.

Wir versuchten nun, die Phenylreste in **1f**, **1h**, **1m** und **1n** durch katalytische Hydrierung in Cyclohexylreste abzuwandeln. Zur Entwicklung optimaler Bedingungen für die katalytische Hydrierung bei möglichst tiefer Temperatur – der Eigenzerfall von **1f**, **1m**, **1h** und **1n** setzt Temperaturgrenzen – führten wir Reihenversuche zur Hydrierung von **1f** mit ausgewählten Katalysatoren durch (s. exp. Teil). Unter den Katalysatoren, 5% Rhodium auf Aktivkohle, Nickel-Komplex nach *Laporte*²⁴, Nickel-bis(cyclooctadienyl)²⁵, 5% Ruthenium auf Aktivkohle und einem Gemisch von 5% Rhodium und 5% Ruthenium auf Aktivkohle, erwies sich der zuletzt genannte Mischkatalysator am geeignetsten, denn es gelang, **1f** schon bei 50°C und 300 at H₂ in 96 h quantitativ zu 2,3-Dicyclohexyl-2,3-dimethylbutan (**1o**) zu hydrieren.



	R		
1f	CH ₃		1o
1m	C ₂ H ₅		1p



Die Hydrierung von **1m** gelang erst bei 170°C unter sonst gleichen Bedingungen und die Ausbeute schwankte von Versuch zu Versuch zwischen 0 und 60% an **1p**. Es ist nicht klar, ob Spuren von Kontaktgiften oder der bereits bei 190°C merkliche Eigenzerfall ($t_{1/2} = 7$ h) von **1m** dafür verantwortlich sind. Die Hydrierung von **1h** war bisher unterhalb seiner Zersetzungstemperatur von $\approx 110^\circ\text{C}$ mit keinem der erprobten Katalysatoren möglich. Auch der Versuch der *Birch*-Reduktion, unter verschiedenen Bedingungen²⁶ mißlang. Die katalytische Hydrierung wird offenbar als Oberflächenreaktion stark sterisch behindert. Hinzu kommt, daß mit der Hydrierung der Phenylreste zu den stärker raumerfüllenden Cyclohexylresten die Spannung im Molekül ansteigt und zwar umso mehr, je gespannter die Ausgangsverbindung ist. Dies erklärt auch das Ergebnis der Hydrierung von **1n**. Mit dem Rh-Ru-Katalysator wurde bei 160–170°C partiell hydriertes **1q** isoliert und erst bei 200°C gelang es, mit einem Ruthenium-Rhodium-Katalysator auf Al₂O₃ die vollhydrierte Verbindung zu isolieren²⁷.

²⁴) S. J. *Laporte* und W. R. *Schwett*, J. Org. Chem. **28**, 1947 (1963).

²⁵) G. *Wilke*, B. *Bogdanovic*, P. *Hardt*, P. *Heimbach*, W. *Keim*, M. *Kröner*, W. *Oberkirch*, K. *Tanaka*, E. *Steinbrücke*, D. *Walter* und H. *Zimmermann*, Angew. Chem. **78**, 157 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 151 (1966).

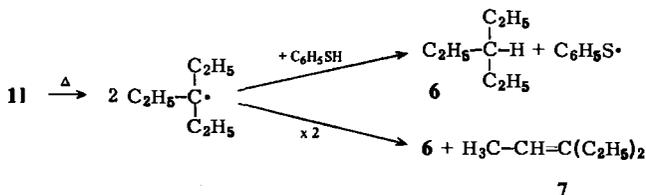
²⁶) R. G. *Harvey*, Synthesis **1970**, 161; H. *Kwart* und R. A. *Conley*, J. Org. Chem. **38**, 2011 (1973).

²⁷) G. *Hellmann* und Ch. *Rüchardt*, unveröffentl. Ergebnisse.

Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 1

Die in der Literatur beschriebenen Thermolysereaktionen der Verbindungen **1a**⁷⁾, **1c**⁹⁾, **1d**¹⁰⁾ und **1e**¹¹⁾ verlaufen unter primär eintretender Homolyse der zentralen C–C-Bindung. Nur bei Butan **1b**⁹⁾ konkurriert damit die Homolyse der C¹–C²-Bindung.

Wir haben zum Nachweis des Zerfallsmechanismus die Thermolyseprodukte der Kohlenwasserstoffe **1l**, **1o** und **1p** qualitativ und teilweise quantitativ untersucht. Nach 10stdg. Thermolyse von **1l** in Octadecan unter Zusatz von 15 Moläquivv. Thiophenol unter N₂ in Ampullen bei 295°C erhielt man 77% 3-Ethylpentan (**6**) und 8% 3-Ethylpenten **7** durch H-Übertragung vom Mercaptan und Disproportionierung.



Daneben zeigte das Gaschromatogramm ca. 10% nicht identifizierter Produkte höherer Retentionszeit. **6** und **7** wurden durch ihre Retentionszeit unter Verwendung von Vergleichsproben identifiziert. Die Thermolyse von **1o** und **1p** lieferte laut qualitativer GC entsprechende Hauptprodukte.

Auch die Fragmentierung der Molekülonen von **1e**, **1l**, **1o** und **1p** im Massenspektrometer erfolgt bevorzugt unter Spaltung der zentralen C–C-Bindung. Die Spektren sind gekennzeichnet durch einen kleinen Molpeak und durch M/2- und (M/2–1)-Peaks als größte Fragmente; die wenigen Peaks einer Masse > M/2 haben nur Intensitäten von ≤4%. Das davon abweichende Massenspektrum von **1q** mit Peaks der Masse M – 57 (6%) und M – 113 (100%) legt nahe, daß beim Zerfall von **1q** unter Elektronenbeschuß mit der Spaltung der zentralen Bindung die anderer C–C-Bindungen konkurriert.

Zur kinetischen Verfolgung der Thermolyse von **1** wurde die Ampullentechnik angewendet. 0.06–0.1 M Lösungen von **1** in n-Alkanen unter Zusatz von 1.5 mol/Liter Thiophenol wurden unter N₂ in Hochtemperatur-Thermostaten erhitzt, zu definierten Zeiten entnommen, abgeschreckt und nach Zuwaage einer Standardsubstanz direkt auf den Restgehalt an **1** gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Die Gefahr, daß die Meßergebnisse durch Primärrekombination im Solvenskäfig^{13, 28)} verfälscht werden, ist nicht gegeben, da nach den präparativen Ergebnissen bei der Synthese nur ein Bruchteil von ca. 5% der Radikale rekombiniert und der Hauptteil disproportioniert.

Um die Zerfallskonstanten in Tab. 1 und 2 miteinander vergleichen zu können, wurden sie mit Hilfe der Aktivierungsparameter auf 280°C, die mittlere Meßtemperatur von **1l** und **1p**, extrapoliert. Zum Vergleich ist der entsprechende Wert der Gasphasenthermolyse von **1d**¹⁰⁾ in Tab. 2 mit aufgeführt. Bei Radikalbildungsreaktionen 1. Ordnung ist dieser Vergleich zwischen in der Gasphase und in Lösung bestimmten Werten sicher zulässig²⁹⁾.

²⁸⁾ T. Koenig und H. Fischer in J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. 1, S. 157, John Wiley, New York 1973.

²⁹⁾ D. C. Nonhebel und J. C. Walton, Free Radical Chemistry, S. 128, Cambridge University Press, Cambridge 1974.

Tab. 2. Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter 0.06–0.10 M Lösungen der Kohlenwasserstoffe 1, R¹R²R³C–CR¹R²R³ (1.5 M an Thiophenol)

1	R ¹	R ²	R ³	Temp. °C ^{a)}	Solvens	k ^{b)} s ⁻¹	ΔH [‡] [kcal/mol]	ΔS [‡] [Clausius]
1d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	280	Gasphase ¹⁰⁾	1.7 · 10 ^{-11 e)}	68.5	14
1k	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	399.5	Octadecan	4.20 · 10 ⁻⁵		
				388.3	Octadecan	1.88 · 10 ⁻⁵	62.8 ± 5	13 ± 7
				280.0	Octadecan	1.4 · 10 ^{-9 e)}		
1l	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	269.0	Octadecan	3.79 · 10 ⁻⁵		
				278.5	Octadecan	9.70 · 10 ⁻⁵		
				285.7	Octadecan	1.88 · 10 ⁻⁴		
				293.3	Octadecan	3.37 · 10 ⁻⁴	51.1 ± 1.0	14 ± 2
				297.0	Octadecan	3.94 · 10 ⁻⁴		
				280.0	Octadecan	1.2 · 10 ^{-4 e)}		
1e	c-C ₃ H ₇	c-C ₃ H ₇	c-C ₃ H ₇	288.0	Octadecan	2.21 · 10 ^{-4 e)}		
1o	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	300.0	Tetralin ^{d)}	3.76 · 10 ⁻⁴		
				310.3	Dodecan	4.50 · 10 ⁻⁵		
				320.9	Dodecan	1.02 · 10 ⁻⁴	61.3 ± 1.2	27 ± 2
				329.6	Dodecan	2.75 · 10 ⁻⁴		
				280.0	Dodecan	6.64 · 10 ⁻⁴		
1p	CH ₃	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	239.0	Dodecan	5.8 · 10 ^{-6 e)}		
				250.0	Octan	5.08 · 10 ⁻⁵		
				260.0	Octan	1.50 · 10 ⁻⁴	49.9 ± 1.2	18 ± 2
				280.0	Octan	3.64 · 10 ⁻⁴		
				280.0	Octan	2.09 · 10 ^{-3 e)}		

a) <250°C: ±0.1°C; 250–310°C: ±0.2°C; >310°C: ±0.4°C.

b) Exp. Fehler der Einzelmessung ±4%.

c) Extrapolierter Wert.

d) Ohne Thiophenol, Tetralin diente auch als Abfänger.

Zur Prüfung der isokinetischen Beziehung wurden die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen ($T_1 = 220^\circ\text{C}$ und $T_2 = 280^\circ\text{C}$) verglichen³⁰⁾. Die gute Korrelation $\lg k_1 = 1.12 \lg k_2 - 2.08$ ($r = 0.9989$) bei fünf Werten zeigt, daß die relativen Reaktivitäten von 1 im betrachteten Temperaturbereich gleich bleiben und es somit möglich ist, sie als Funktion der Struktur von 1 zu diskutieren.

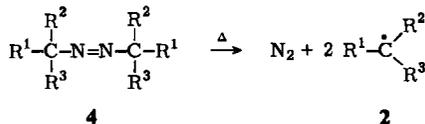
Diskussion der Ergebnisse

Abb. 1 gibt eine Übersicht der thermischen Stabilität der bisher untersuchten Kohlenwasserstoffe 1. Dabei ist als Ordinate eine Temperaturskala gewählt worden und jede Verbindung 1 an der Temperatur eingeordnet, bei der sie mit $t_{1/2} = 1$ h zerfällt.

Die rechte Kolonne der Abb. 1 läßt die Bedeutung sterischer Grundzustandswechselwirkungen für die thermische Stabilität deutlich erkennen, da in allen Beispielen nicht-konjugierte Alkylradikale entstehen, die sich in ihrer elektronischen Stabilisierung kaum unterscheiden^{16, 19, 31)}.

Beim Übergang von Ethan (1a) zu Hexaethylethan (11) sinkt die Zerfallstemperatur wegen der unterschiedlichen Grundzustandsspannung um den beachtlichen Wert von 410°C . Substituiert man vier der Ethylgruppen in 11 durch die sterisch ähnlich wirksamen Phenylreste, so resultiert 11, das um weitere 295°C tiefer zerfällt. Hierfür ist nun vor allem die elektronische Stabilisierung der bei der Thermolyse entstehenden tert. Benzhydrylradikale verantwortlich.

Aufschlußreich ist der Vergleich der sterischen Beschleunigung der Kohlenwasserstoff- und der Azoalkanthermolyse³²⁾. Bei beiden Reaktionen ist der Übergangszustand nicht polarisiert³³⁾ und den entstehenden Radikalen geometrisch nahestehend¹⁶⁾. Es werden die gleichen Radikale 2 gebildet und der Grundzustand der Kohlenwasserstoffe 1 und der Azoalkane 4 unterscheidet sich nur um die Einheit des Stickstoffmoleküls.



Der Vergleich wird in Tab. 3 geführt.

Die sterische Beschleunigung der Azoalkanthermolyse wurde durch die Wirkung des Back-Strains³⁴⁾, d. i. der Abstoßung zwischen den Gruppen $\text{R}^1 - \text{R}^3$ gedeutet³²⁾. Die völlig andere Größenordnung der sterischen Beschleunigung der Alkanthermolyse (s. Tab. 3) zeigt, daß ein anderer, wesentlich wirksamerer sterischer Effekt in 1 auftreten muß. Wir machen dafür die starken abstoßenden Kräfte zwischen den beiden sperrigen Molekül-

³⁰⁾ O. Exner in A. Streitwieser und R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973).

³¹⁾ K. Herwig, P. Lorenz und Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.* **108**, 1421 (1975); B. Giese, *Angew. Chem.* **88**, 159 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 173 (1976).

³²⁾ ^{32a)} W. Duismann und Ch. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4517. — ^{32b)} A. W. Garner, J. W. Timberlake, P. S. Engel und R. E. Melaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7377 (1975). — ^{32c)} W. Duismann, R. Hertel, J. Meister und Ch. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1820. — ^{32d)} E. Wistuba, Dissertation, Univ. Freiburg 1976.

³³⁾ J. R. Shelton und C. K. Liang, *J. Org. Chem.* **38**, 2301 (1973); P. Kovacic, R. R. Flynn, J. F. Gormish, A. H. Kappelman und J. R. Shelton, ebenda **34**, 3312 (1969).

³⁴⁾ H. C. Brown und R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1845 (1949).

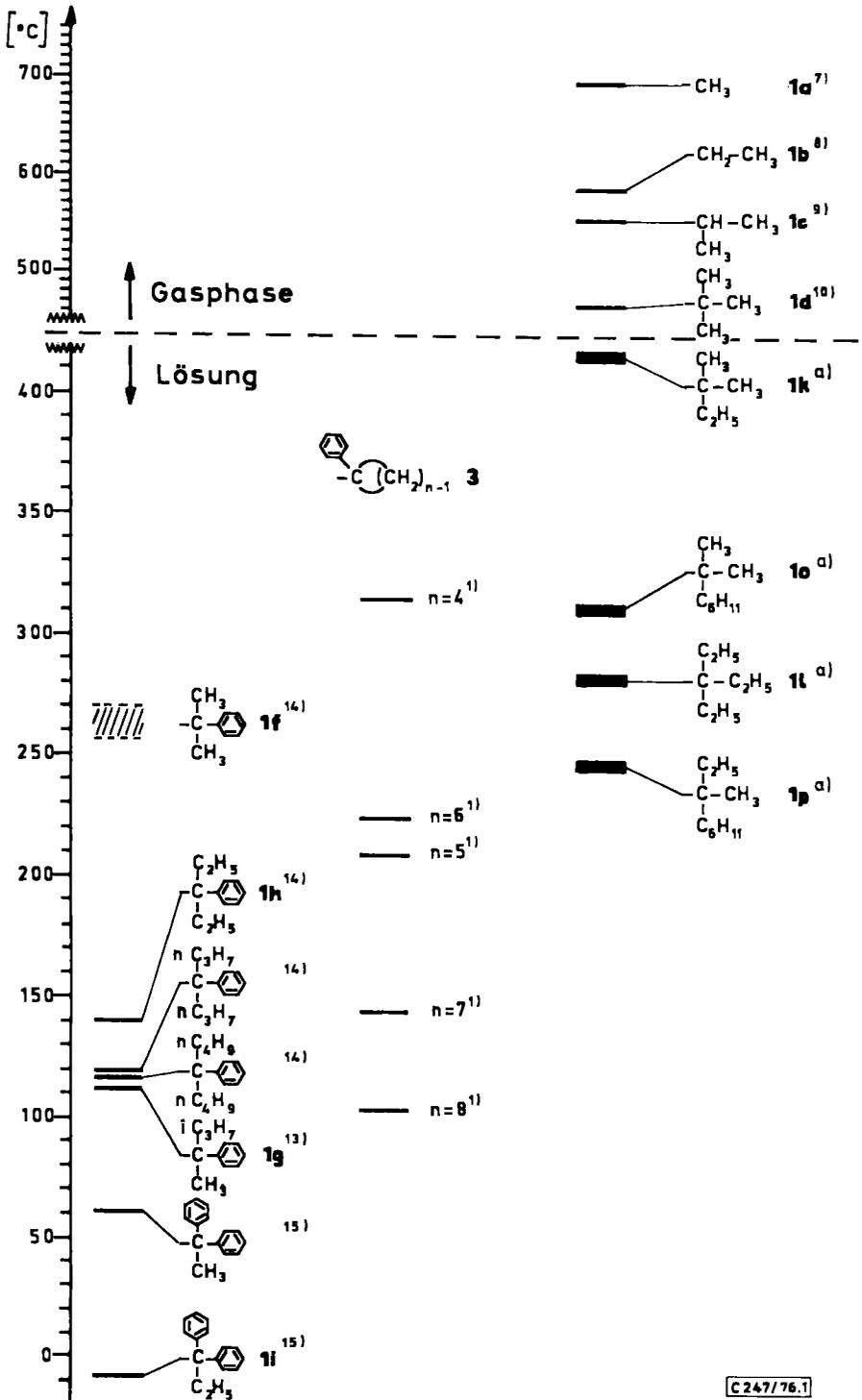


Abb. 1. Zerfallstemperaturen der Kohlenwasserstoffe 1 (für $t_{1/2} = 1$ h) (Die angegebenen Formeln entsprechen den Molekülhälften von 1.)
a) diese Arbeit

hälften über die zentrale C—C-Bindung hinweg verantwortlich. Da diese Bindung bei der Thermolyse gespalten wird, kann man von einer Front-Strain-Wirkung^{18, 35)} sprechen, wobei durch den starken Front-Strain wahrscheinlich nach Art eines „buttressing-Effektes“³⁶⁾ auch die Back-Strain-Wirkung verstärkt wird.

Tab. 3. Relative Bildungsgeschwindigkeit der Radikale 2 bei 180°C durch Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 1 und der Azoalkane 4

R ¹	R ²	R ³	1	$k_{rel} (180^\circ C)$ 4 ³²⁾
CH ₃	CH ₃	CH ₃	≡ 1.0 ^{a)}	≡ 1.0
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1.6 · 10 ²	1.19
CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	1 · 10 ⁶	7.7
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5 · 10 ⁷	3.65

a) Extrapoliert nach Lit.¹⁰⁾

Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Korrelation der Thermolysekonstanten der Alkane 1 mit sterischen Substituentenkonstanten³⁷⁾ versucht.

Diese basieren letztlich alle auf kinetischen Messungen der säurekatalysierten Bildung und Hydrolyse von Carbonsäureestern, die in Abhängigkeit von der Substituentengröße eine starke Hinderung im Sinne des F-Strains erfahren³⁸⁾. Wir bevorzugen dabei die von Hancock vorgeschlagenen E_s^c -Konstanten³⁹⁾, die sich von den Taftschen E_s -Werten³⁸⁾ durch eine Korrektur unterscheiden, welche die Hyperkonjugation zwischen den α -C—H-Bindungen und der Carbonylgruppen berücksichtigt:

$$E_s^c = E_s - h(3 - n_{\alpha H})^{39)}$$

E_s^c -Werte geben auch nach eigenen Untersuchungen⁴⁰⁾ die sterische Wirkung von Alkylgruppen besser wieder.

Entscheidend für die Aussagekraft einer derartigen Korrelation ist die Definition der Gruppe, deren E_s^c -Wert man einsetzt. Weil der F-Strain in 1 durch die Wechselwirkung der beiden Molekülhälften miteinander hervorgerufen wird, wurden die E_s^c -Werte der Gruppen CR¹R²R³ mit den Zerfallskonstanten von 1 korreliert.

Die Schwierigkeit, daß nur wenige E_s^c -Werte der in den Alkanen 1 auftretenden komplexen Gruppen (und zwar für 1a—1d und 1l) direkt bestimmt und tabelliert sind, wurde auf folgende Weise gelöst: Fujita und Mitarbb.⁴¹⁾ haben jüngst die E_s^c -Werte von 24 prim., sek. und tert. Alkylgruppen CR¹R²R³ als lineare Kombination der Konstanten E_s^{c1} , E_s^{c2} und E_s^{c3} der drei α -Substituenten R¹—R³ beschrieben.

$$E_s^c(\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3) = a E_s^{c1} + b E_s^{c2} + c E_s^{c3} + d$$

³⁵⁾ H. C. Brown und M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1332 (1947).

³⁶⁾ E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, 1. Aufl., S. 163, McGraw-Hill Co., New York 1962.

³⁷⁾ J. Shorter, Advances in Linear Free Energy Relationships, S. 71, Plenum Publ. Co., New York 1972.

³⁸⁾ R. W. Taft in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 597, J. Wiley, Inc., New York 1956.

³⁹⁾ K. Hancock, E. A. Meyers und B. Y. Yager, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4211 (1961).

⁴⁰⁾ H.-D. Beckhaus, unveröffentl. Ergebnisse.

⁴¹⁾ T. Fujita, C. Takayama und M. Nakajima, J. Org. Chem. **38**, 1623 (1973).

Die Reihenfolge der α -Substituenten ist nach steigender Größe, d. h. fallendem E_s^c -Wert ($E_s^{c1} \geq E_s^{c2} \geq E_s^{c3}$) festgelegt, und die Konstanten $a-d$ wurden empirisch ermittelt. Mit den Konstanten $a = 3.43$, $b = 1.98$, $c = 0.65$ und $d = -2.10$ wurde die kleinste Standardabweichung ($\sigma = 0.19$) erhalten. Wichtig war dabei die Berücksichtigung konformativer Effekte, die infolge eingeschränkter Drehbarkeit bei Häufung stark verzweigter Gruppen R^1-R^3 formal dem dritten Substituenten R^3 eine höhere effektive Größe verleiht. Fujita verwendete in diesen Fällen für R^3 den E_s^c -Wert des um eine α -Methylgruppe größeren Restes (z. B. für $R^3 = \text{Ethyl}$ den E_s^c -Wert von 2-Propyl). Obwohl diese Analyse empirisch ist und es nicht gesichert ist, daß sie auf weitere komplexe Alkylgruppen extrapoliert werden kann, bedienen wir uns ihrer dennoch zur Berechnung bislang unbekannter E_s^c -Konstanten komplexer Gruppen (s. Tab. 4).

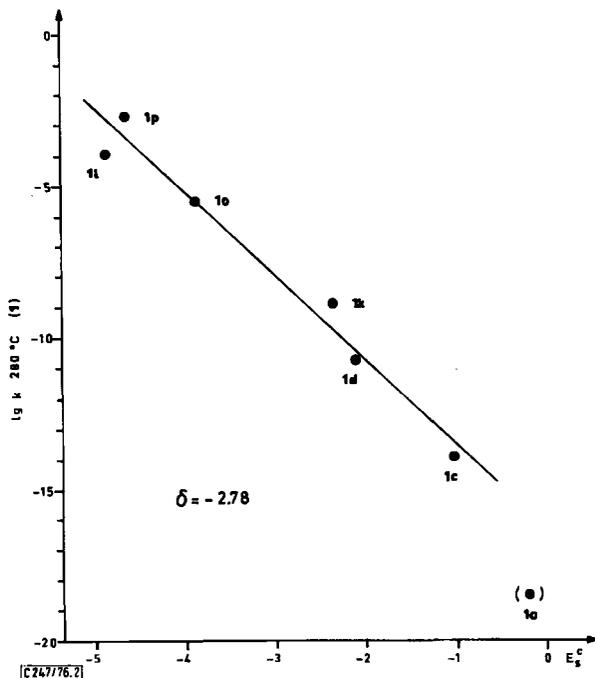


Abb. 2. Korrelation der Zerfallskonstanten von **1** bei 280 °C mit den E_s^c -Konstanten der Molekülhälften $CR^1R^2R^3$ (aus Tab. 4)

Abb. 2 zeigt, daß die Zerfallskonstanten der Alkane **1c**, **d**, **k**, **l**, **o** und **p** bei 280 °C mit den E_s^c -Konstanten der Tab. 4 eine unerwartet gute Korrelation (Korrelationskoeffizient $r = 0.983$) der Form

$$\lg k = \delta E_s^c + A$$

geben. Der Reaktionsparameter $\delta = -2.78$ ist Ausdruck der besonders starken sterischen Beschleunigung der Alkanthermolyse.

Weil beide Molekülhälften in **1** multiplikativ den F-Strain erzeugen, sollten die Zerfallskonstanten eine quadratische Funktion der E_s^c -Werte sein:

$$\lg k = a E_s^{c2} + b E_s^c + A'$$

Tab. 4. Berechnung der E_s^c -Konstanten komplexer Gruppen $CR^1R^2R^3$ nach Lit.⁴¹⁾

R^1	R^2	R^3	$R^3_{\text{effektiv}} \text{ a)}$	E_s^c berechnet ⁴¹⁾	E_s^c gemessen ³⁹⁾
H	H	H	—	-0.17	0.00
H	CH ₃	CH ₃	—	-1.01	-1.08
CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	-2.10	-2.46
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	—	-2.35	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-C ₃ H ₇	-4.86	-4.72
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁ ^{b)}	α -CH ₃ -C ₆ H ₁₀ ^{c)}	-3.87	—
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁ ^{b)}	α -CH ₃ -C ₆ H ₁₀ ^{c)}	-4.62	—

a) S. Text.

b) Cyclohexyl.

c) α -Methylcyclohexyl; dessen E_s^c -Konstante wurde ebenfalls nach Lit.⁴¹⁾ berechnet.

Warum eine weitgehend lineare Beziehung der oben angegebenen Form besteht, läßt sich nicht erklären. Womöglich geben die verwendeten E_s^c -Werte den „sterischen Effekt“ der Gruppen nur unvollkommen wieder.

Bei aller Reserve wegen der enthaltenen Empirie betrachten wir die freie Enthalpiebeziehung in Abb. 2 als gute Bestätigung unserer Vorstellungen über die ausschlaggebende Wirkung des F-Strains auf die thermische Beständigkeit der Kohlenwasserstoffe 1, da B-Strain-Effekte bisher nicht mit sterischen Substituentenkonstanten beschrieben werden konnten^{32, 42)}.

Da der E_s^c -Wert des Cyclopropylrestes nicht bekannt ist, konnte Hexacyclopropylethan (1e) nicht in die Korrelation der Abb. 2 einbezogen werden. Wegen der vergleichbaren Größe von Ethyl und Cyclopropyl sollte in 1e und 11 ähnliche Grundzustandsspannung auftreten. Die Zerfallskonstanten stimmen tatsächlich fast überein (s. Tab. 2), so daß aus den Thermolysekonstanten von 1e nicht auf eine radikalstabilisierende Wirkung von α -Cyclopropylgruppen geschlossen werden kann¹¹⁾. Sie ist damit jedoch nicht ausgeschlossen, da sie vermutlich¹¹⁾ im Vergleich zum sterischen Effekt zu klein ist, um in der Zerfallskonstanten von 1e deutlich erkennbar zu werden.

Erstaunlich ist in Abb. 2, daß sich auch die Zerfallskonstante von 1e gut einordnet, obwohl es der einzige Vertreter ist, bei dem die Thermolyse sek. Alkylradikale liefert. Der Schluß, daß die bekannte unterschiedliche Bildungstendenz von sek. und tert. Alkylradikalen^{16, 19, 31)} allein auf unterschiedlichem F-Strain beruht, wäre jedoch verfrüht, solange nicht mehr Beispiele bekannt sind. Die starke Abweichung der Thermolysekonstanten von Ethan (1a) selbst in Abb. 2 spricht dafür, daß weitere Faktoren berücksichtigt werden müssen¹⁶⁾. Um dieser Frage nachzugehen, untersuchen wir die Thermolyse weiterer „tetraalkylierter Ethane“²⁷⁾. Die Beziehung in Abb. 2 kann nun generell zur Abschätzung der thermischen Stabilität von Alkanen herangezogen werden, die zwei benachbarte quartäre C-Atome enthalten. So sollte das bei der vergeblich versuchten Hydrierung von 1h (s. o.) erwartete 3,4-Dicyclohexyl-3,4-diethylhexan (E_s^c der Molekülhälfte ≈ -8.0) bei 280°C etwa 10^8 mal schneller zerfallen als 1p. Die sich hierin ausdrückende

42) J.-E. Dubois und J. S. Lomas, Tetrahedron Lett. 1973, 1791.

hohe Grundzustandsspannung macht das Mißlingen des Hydrierungsversuches verständlich.

Ebenso ist zu erwarten, daß ab einer bestimmten Größe der Radikale **2** sogar deren Dimerisation unterbleibt, da sie mit einem nicht erreichbaren Ansteigen der Grundzustandsspannung im Dimeren **1** belastet ist. Die eleganten Arbeiten von *K. U. Ingold* et al.¹⁹⁾ haben gezeigt, daß dieser Punkt bei Radikalen wie Di-*tert*-butylmethyl ($E_s^c \approx -7.5$) und Triisopropylmethyl⁴³⁾ erreicht ist. Demnach erwarten wir auch bei der Dimerisation von *tert*. Alkyl-, Benzyl- oder Benzhydrylradikalen mittlerer Größe ($E_s^c = -7$ bis -3) eine Aktivierungsenergie festzustellen. Ein Hinweis auf diesen Effekt, die sterische Behinderung der Dimerisation, läßt sich bereits aus Literaturdaten²⁰⁾ ableiten. In Abb. 3 ist das statistisch korrigierte Verhältnis der Disproportionierung und Dimerisierung von Alkylradikalen gegen die E_s^c -Konstanten der Radikale aufgetragen. Parallel mit der Radikalgröße sinkt der Anteil der Dimerisation stark.

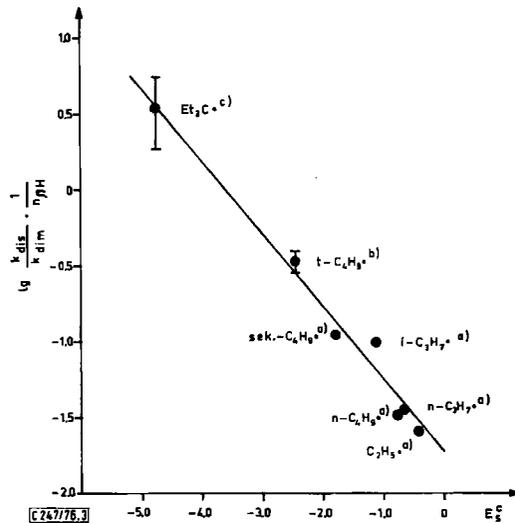


Abb. 3. Beziehung zwischen dem statistisch korrigierten Geschwindigkeitsverhältnis von Radikaldisproportionierung und Radikaldimerisierung und E_s^c -Konstanten der Radikale in Kohlenwasserstoffen

$$\lg \frac{k_{\text{dis}}}{k_{\text{dim}}} \cdot \frac{1}{n_{\beta\text{H}}} = -0.48 E_s^c - 1.73 \quad (r = -0.9901)$$

$n_{\beta\text{H}} = \text{Anzahl der } \beta\text{-H-Atome im Radikal}$

a) nach Lit.²⁰⁾

b) nach Lit.⁴⁴⁾ auf hohe Temperatur und niedrige Viskosität extrapoliertes Wert

c) entspricht $5 \pm 2\%$ Ausb. bei der Synthese von **11** (s. o.)

Die Ergebnisse dieser Arbeit fordern genauere unabhängig bestimmte Werte der Spannungsenergie in Kohlenwasserstoffen **1**. Wir sind dabei, diese durch thermochemische Messungen⁴⁵⁾ und Valenzkraftfeldrechnungen⁴⁶⁾ zu erhalten. So berechneten *P. v. R.*

⁴³⁾ *D. Griller, S. Icli, C. Thankachan und T. T. Tidwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 913.*

⁴⁴⁾ *H. Schuh und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, im Druck.*

⁴⁵⁾ *G. Kratt, H.-D. Beckhaus und Ch. Rüdhardt, unveröffentl. Ergebnisse.*

⁴⁶⁾ *E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).*

Schleyer und Mitarbb. für 2,2,3,3-Tetramethylbutan (**1d**) bereits eine Spannungsenergie von 7 kcal/mol⁴⁶⁾.

Besonderes Interesse kommt auch der Frage zu, inwieweit sich C–C-Bindungslängen hochgespannter Kohlenwasserstoffe verändern können, da schon in **1d** die zentrale C–C-Bindung auf 1.58 Å verlängert ist⁴⁷⁾. In Tri-*tert*-butylmethan⁴⁸⁾ und in 3,5-Di-*tert*-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-heptanon⁴⁹⁾ wurden Bindungslängen von 1.60–1.61 Å festgestellt. Lindner und Kitschke⁵⁰⁾ haben durch Röntgenstrukturanalyse von **1q** nicht nur dessen Struktur ermittelt, sondern auch festgestellt, daß die zentrale Bindung mit 1.570 Å nur wenig gestreckt ist, die Bindungen zu den *tert*-Butylgruppen mit 1.600 Å aber auch entsprechend gedehnt sind. Bei Elektronenbeschuß werden auch beide Arten von C–C-Bindungen im Primärakt nebeneinander gespalten.

Die Thermolyse von **1q** tritt bei etwa 215°C mit $t_{1/2} = 1$ h ein. Der Vergleich mit der thermischen Stabilität der vollhydrierten Verbindung²⁷⁾ muß zeigen, welchen Einfluß dabei die Allylresonanz auf die Stabilität hat.

Die Schwingungsspektren und die ¹H-Kernresonanzspektren von **1** zeigen keine außerordentlichen Merkmale, die von hoher sterischer Spannung bzw. daraus resultierenden Strukturmerkmalen zeugen. Lediglich die Verschiebung von CH-Streckschwingungen zu höheren Frequenzen (bei **11** bis 3030 cm⁻¹) scheint eine Besonderheit gespannter Kohlenwasserstoffe zu sein. Sie wurde auch bei Tri-*tert*-butylmethan⁵¹⁾ und Tri-*tert*-butylcarbinol⁵²⁾ beobachtet.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **11** erscheint das Signal der CH₂-Gruppen ($\delta = 27.42$) bei tieferem Feld, als man nach empirisch gefundenen Regeln⁵³⁾ erwarten sollte ($\delta_{\text{berechnet}} = 24.07$).

Nachdem die in dieser Arbeit aufgezeigte Methode einen Weg zur Abschätzung des Einflusses sterischer Effekte auf die Zerfallskonstanten von Alkanen aufzeigt, ist zu erwarten, daß dies auch bei phenyl-, cyan- und anders substituierten Alkanen möglich ist. Dies sollte dann auch eine semiquantitative Bestimmung des Resonanzeffektes der entstehenden Radikale gestatten. Hierüber wird in folgenden Publikationen berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. H. Achenbach, Freiburg, für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Prof. H. J. Lindner, Darmstadt, für die Mitteilung der Strukturdaten von **1q**, Herrn Dr. H. Fritz, Basel, für die Aufnahme und Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren und Frl. J. Schoch für experimentelle Mitarbeit.

⁴⁷⁾ S. H. Bauer und J. Y. Beach, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1142 (1942).

⁴⁸⁾ H. B. Burgi und L. S. Bartell, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5236 (1972).

⁴⁹⁾ G. Lepicard, J. Berthou, J. Deletré, A. Laurent, J.-P. Mornon, C. R. Acad. Sci., Ser. C **276**, 575 (1973).

⁵⁰⁾ H. J. Lindner und B. Kitschke, Publikation in Vorbereitung.

⁵¹⁾ L. S. Bartell und H. B. Burgi, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5239 (1972).

⁵²⁾ P. D. Bartlett und R. M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2806 (1955).

⁵³⁾ L. P. Lindeman und J. Q. Adams, Anal. Chem. **43**, 1241 (1971).

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden benutzt: die IR-Spektrometer Beckman IR 5A und Perkin-Elmer 457, die ^1H -NMR-Spektrometer Varian A 60D und HA 100 (60 bzw. 100 MHz; TMS als innerer Standard) und das ^{13}C -NMR-Spektrometer Varian 25 (25 MHz; TMS als innerer Standard) sowie das Massenspektrometer Varian MAT-SM 1. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Perkin-Elmer Fraktometern F20 mit Flammenionisations-Detektoren ausgeführt und mit einem Autolab-Integrator ausgewertet.

Über die ^{13}C -NMR-Spektren der Diphenylethane **1f**, **h**, **m** und **n** wird unabhängig berichtet.

1. Darstellung der Kohlenwasserstoffe 1

a) *Hexacyclopropylethan (1e)*¹¹⁾: Nach Lit.-Vorschriften¹¹⁾ wurde **1e** bei der Photolyse von Hexacyclopropylazomethan⁵⁴⁾ in 12proz. Reinausb. isoliert. Schmp. unter N_2 288–290°C (aus Ethanol) (Lit.¹¹⁾ Schmp. unter N_2 290.5–291.5°C). – MS (70 eV): $m/e = 250$ (<1%, M^+), 125 (84%), 124 (61), 111 (44), 109 (9), 97 (70), 85 (16), 84 (43), 83 (53), 82 (19), 81 (14), 69 (100), 67 (11), 57 (75), 55 (45).

b) *2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (1f)*⁵⁵⁾ entstand sowohl beim Erhitzen von Di-*tert*-butylperoxid in Cumol auf $\approx 130^\circ\text{C}$ ⁵⁵⁾ (26% Ausb.), als auch bei der Reduktion von **5a** mit Zink in HBr/Eisessig¹²⁾ (16% Ausb.). Schmp. 118–119°C (Lit.⁵⁵⁾ 118–119°C).

c) *3,4-Diethyl-3,4-diphenylhexan (1h)*: Das bei der Reduktion von **5b** mit Zink in HBr/Eisessig erhaltene Öl wurde, abweichend von der Lit.-Vorschrift¹²⁾, an der 40fachen Menge Kieselgel mit Petrolether chromatographiert und **1h** zu 19% isoliert. Schmp. 46–47°C (aus Ethanol) (Lit.¹²⁾ Schmp. 44°C).

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 9.45$ (t, $J = 7.4$ Hz, CH_3), 8.00 (q, $J = 7.4$, CH_2), 2.8–3.2 (m, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (0.001%, M^+), 147 (94%), 146 (25), 105 (83), 91 (100).

d) *3,3,4,4-Tetramethylhexan (1k)*: 100 g (0.59 mol) 2,2'-Dimethyl-2,2'-azobutan (**4a**)²³⁾ wurden unter N_2 16 h auf 180°C erhitzt. Das braune Rohprodukt lieferte nach Grobdestillation und anschließender Fraktionierung in einer 30-cm-Spaltrohrkolonne 2.1 g **1k** mit Sdp. 98–106°C/15 Torr. Reinheit nach GC 82%. Ausb. 2%. Die leicht braune Flüssigkeit wurde zweimal mit konz. Schwefelsäure gewaschen und die Säure mit wenig Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der farblose ölige Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Ausb. an **1k** 0.68 g (0.8%); Sdp. 105 bis 107°C/20 Torr. (Lit.²²⁾ Sdp. 170–172°C). – ^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 9.25$ (s, CH_3), 9.0–9.4 (m, CH_3), 8.9–8.5 (m, CH_2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (142.3) Ber. C 84.42 H 15.58 Gef. C 84.53 H 15.47

e) *3,3,4,4-Tetraethylhexan 1l*

Verfahren A: 90 g (0.40 mol) 3,3'-Diethyl-3,3'-azopentan (**4c**)²³⁾ wurden in 1 Liter Petrolether bei -40°C unter Durchleiten von N_2 mit 350-nm-Licht bestrahlt (10 75-W-Lampen in der Rayonett-Apparatur). Als nach 2 Wochen **4c** vollständig zersetzt war, wurde zunächst an einer 30-cm-Füllkörperkolonne der tiefsiedende Anteil abgetrennt. Der Rückstand (ca. 30 ml) lieferte bei der Destillation in einer 50-cm-Drehbandkolonne 3.2 g gelbes Öl, das nach GC (2m, 15% SE 30 auf Kieselgur, 155°C, 10 min Retentionszeit) 80% **1l** enthielt (3% Ausb.). Nach der Reinigung mit konz. Schwefelsäure und Destillation im Kugelrohr wurden 0.78 g **1l** als klares Öl erhalten (1.0% Ausb.). Sdp. 110°C/13 Torr (Lit.²²⁾ Sdp. 233–235°C).

⁵⁴⁾ J. W. Timberlake und J. C. Martin, J. Org. Chem. 33, 54 (1968).

⁵⁵⁾ J. H. Raley, F. F. Rust und W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 70, 8889 (1948).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.15 (t, J = 7.3 Hz, CH₃), 8.45 (q, J = 7.3, CH₂), mit zusätzlicher, dem AB-Typ entsprechender Aufspaltung. – ¹³C-NMR (CDCl₃, rauschenkoppelt): δ = 44.17 (quart. C), 27.42 (CH₂), 10.89 ppm (CH₃). – MS (70 eV): m/e = 198 (<1%, M⁺), 99 (23%), 98 (17), 85 (19), 71 (41), 69 (15), 57 (100), 55 (16), 43 (31), 41 (19). – IR (Film): 3030–2850 cm⁻¹ (CH).

C₁₄H₃₀ (198.4) Ber. C 84.76 H 15.24 Gef. C 84.87 H 15.05

Verfahren B: 5.0 g (22 mmol) **4c** wurden in 20 ml Octadecan, und in einem anderen Versuch ohne Lösungsmittel, unter N₂ 6 h auf 180°C erhitzt. Beide Rohprodukte wurden gaschromatographisch analysiert (Bedingungen s. unter Verfahren A). In beiden Versuchen entstanden 0.22 ± 0.03 g **11** (4–6% Ausb.).

Verfahren C: 58 g (0.50 mol) Triethylcarbinol⁵⁶⁾ wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 180 ml 40proz. Bromwasserstoff in Eisessig getropft. Nun fügte man unter gleichen Bedingungen in anfangs sehr kleinen (ca. 0.1 g) und schließlich größeren Portionen 50 g Zink zu und ließ 2 h bei Raumtemp. reagieren. Das Reaktionsprodukt wurde zwischen Wasser und Petrolether (40–60°C) verteilt, die Petroletherphase mit verd. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und wie bei Methode A destillativ gereinigt. Nach der Behandlung mit konz. Schwefelsäure wurden 2.6 g eines ca. 60proz. farblosen Rohproduktes erhalten (2–3% Ausb.). Die Auftrennung dieses Gemisches gelang auch nach mehrmaliger Destillation an einer 20-cm-Spaltrohrkolonne nicht.

Verfahren D: Aus 58 g (0.50 mol) 3-Ethyl-3-pentanol⁵⁶⁾ und Chlorwasserstoff stellte man nach Brown⁵⁷⁾ rohes 1,1-Diethylpropylchlorid her, das in 100 ml Ether mit 6.0 g (0.25 mol) Magnesium 8 h unter Rückfluß gekocht wurde. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt zwischen Wasser und Ether verteilt, die etherische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und wie bei Methode A durch Drehbanddestillation und Waschen mit konz. Schwefelsäure gereinigt. Dabei erhielt man 2.4 g eines farblosen, 65–70% **11** enthaltenden Rohproduktes. Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne konnte keine reine Fraktion von **11** gewonnen werden.

f) **3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (1m):** 45 g (0.30 mol) 2-Phenyl-2-butanol⁵⁸⁾ wurden in 120 ml 40proz. Bromwasserstoff/Eisessig mit 30 g Zinkstaub reduziert (s. Verfahren C für **11**). Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Die bei 120–140°C/0.5 Torr übergehende Fraktion lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol 4.8 g *meso*-**1m** (12% Ausb.). Schmp. 94–95°C (Lit.⁵⁹⁾ 93°C). – ¹H-NMR (C₆H₆, 100 MHz): τ = 9.43 (t, J = 7.2 Hz, CH₃), 8.81 (s, CH₃), 8.61 (mc, 6 breite Signale, J ≈ 7, CH₂), 7.85 (mc, 6 breite Signale, J ≈ 7, CH₂).

In den Mutterlaugen reicherte sich das DL-Diastereomere an, das ebenfalls mehrfach aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.6 g (3%) DL-**1m**, Schmp. 56–57°C. – ¹H-NMR (C₆H₆, 100 MHz): τ = 9.43 (t, J = 7.2 Hz, CH₃), 8.92 (s, CH₃), 8.7–8.3 (m, CH₂), 7.95 (mc, 7 breite Signale). – Die ¹H-NMR-Spektren von *meso*- und DL-**1m** in CCl₄ stimmen überein: τ = 9.42 (t, J = 7.2 Hz, CH₃), 8.75 (s, CH₃), 8.7–7.5 (m, CH₂), 3.2–2.8 (m, C₆H₅).

g) **2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (1n):** 16 g (0.10 mol) 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol⁶⁰⁾ wurden in 80 ml 40proz. Bromwasserstoff/Eisessig mit 10 g Zinkstaub reduziert (s. Verfahren C für **11**). Das ölige Rohprodukt lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol 2.1 g *meso*-**1n** (14% Ausb.), Schmp. 179–180°C (Lit.⁶⁰⁾ Schmp. 180–181°C). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.47 (s, CH₃), 6.97 (s, CH), 2.7–2.9 (m, C₆H₅).

⁵⁶⁾ W. W. Moyer und C. S. Marvel, Org. Synth., Coll. Vol. 2, 602 (1943).

⁵⁷⁾ H. C. Brown und M.-H. Rei, J. Org. Chem. 31, 1090 (1966).

⁵⁸⁾ H. Wenhaus und W. Treibs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1651 (1923).

⁵⁹⁾ R. L. Huang und L. Kum-Tatt, J. Chem. Soc. 1954, 2570.

⁶⁰⁾ J. B. Conant und A. H. Blatt, J. Am. Chem. Soc. 50, 551 (1928).

h) 2,3-Dicyclohexyl-2,3-dimethylbutan (1o)

Vorversuche: Je 1 g 1f wurde in etwa 50 ml Cyclohexan gelöst, mit Katalysator versetzt und im 0.5-Liter-Autoklav in einer H₂-Atmosphäre geschüttelt. Danach wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel sorgfältig unter vermindertem Druck abgedampft. Vom Rückstand wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (in CCl₄) und aus dem Verhältnis der Anzahl der aromatischen (τ = 2.92) und der aliphatischen Wasserstoffe (τ = 9.2–8.0) der Umsatz errechnet. Die Bedingungen und Ergebnisse repräsentativer Versuche finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Versuche zur katalytischen Hydrierung von Dicumyl (1f) zu 2,3-Dicyclohexyl-2,3-dimethylbutan (1o) in einem 0.5-Liter-Schüttelautoklav in Cyclohexan

Nr.	Katalysator	Konzentration je g Dicumyl	Druck [at]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz nach NMR in %
1	Rhodium/Kohle 5proz.	100 mg	1	50	16	— ^{e)}
2	Rhodium/Kohle 5proz.	100 mg	300	50	96	25
3	Rhodium/Kohle 5proz.	100 mg	300	100	72	90
4	Rhodium/Kohle 5proz.	100 mg	300	150–180	36	100
5	Nickel-Komplex nach Lapporte ^{a)}	2.5 ml (5 Mol-%)	300	50	96	25
6	Nickel-Komplex nach Lapporte ^{a)}	2.5 ml (5 Mol-%)	300	150–190	96	100
7	Ni(COD) ₂ ^{b)}	200 mg	300	50	96	— ^{e)}
8	Rhodium/C und Ruthenium/C je 5proz.	80 + 20 mg	130	50	72	— ^{e)}
9	Rhodium/C und Ruthenium/C je 5proz.	80 + 20 mg	300	50	36	95
10	Rhodium/C und Ruthenium/C je 5proz.	80 + 20 mg	300	50	96	100
11	Ruthenium/C 5proz.	100 mg	300	50	96	^{e)}

^{a)} *Herstellung* ²⁴⁾: 2 g (5.0 mol) Cyclohexanbuttersäure-Nickelsalz (Merck) wurden in 60 ml wasserfr. Cyclohexan unter Rühren in einer N₂-Atmosphäre tropfenweise mit 2.4 ml (18 mmol) Triethylaluminium versetzt.

^{b)} Nickel-bis(cyclooctadienyl) (Merck).

^{c)} 1o nicht nachweisbar.

Präparative Darstellung: 10 g (42 mmol) 1f in 300 ml Cyclohexan wurden mit 0.8 g Rhodium/C und 0.2 g Ruthenium/C (je 5proz.) versetzt und unter 300 at H₂ 16 h bei 150°C geschüttelt. Dann wurde filtriert, das Solvens i. Vak. abgedampft und der ölige Rückstand destilliert. Ausb. 8.2 g 1o (78%), Sdp. 124°C/0.05 Torr. n_D²⁰ = 1.5138 (Lit. ²²⁾ Sdp. 171–173°C/15 Torr, n_D²⁰ = 1.5081).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.20 (s, CH₃), 9.1–8.0 (m, CH₂ und CH). — MS (70 eV): m/e = 270 (<1%, M⁺), 135 (100%), 93 (18), 81 (25), 79 (13), 67 (21).

C₁₈H₃₄ (250.5) Ber. C 86.32 H 13.68 Gef. C 86.27 H 13.91

i) 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan (1p): 2.0 g (7.5 mmol) meso-1m wurden in 150 ml Cyclohexan über 200 mg Rhodium/C und 50 mg Ruthenium/C (je 5proz.) bei 170–180°C unter 300 at

H₂ 96 h hydriert. Das Solvens wurde abgedampft und das Rohprodukt in einer 20-cm-Spaltrohrkolonne i. Vak. destilliert. Das über 100°C/0.05 Torr siedende Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. (je nach Ansatz) 0 bis 1.25 g *meso*-1 p (0 bis 60%), Schmp. 60–61°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.20 (s, CH₃), 9.4–8.0 (m). – MS (70 eV): *m/e* = 278 (<1%, M⁺), 139 (45%), 138 (26), 125 (21), 111 (80), 97 (91), 85 (48), 83 (100), 71 (48), 69 (40), 57 (40), 41 (38).

C₂₀H₃₈ (278.5) Ber. C 86.25 H 13.75 Gef. C 85.98 H 13.74

Die Hydrierung von 1.2 g (4.5 mmol) DL-1 m unter den gleichen Bedingungen lieferte nach der Destillation ein klares Öl, das erst nach längerem Stehenlassen (ca. 1 Monat) unter Ethanol bei –20°C kristallisierte. Ausb. 0.18 g DL-1 p (14%), Schmp. 48–49°C (aus Ethanol). ¹H-NMR (CCl₄) übereinstimmend mit *meso*-1 p.

k) 3,4-Di(1-cyclohexenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (1 q): 1.5 g (51 mmol) *meso*-1 m wurden in 100 ml Cyclohexan über 0.60 g Rhodium/C und 0.15 g Ruthenium/C (je 5proz.) bei 160–170°C unter 300 at H₂ 36 h hydriert. Der nach dem Filtrieren und Einengen verbliebene Rückstand wurde wiederholt aus Isopropylalkohol/Ethanol (ca. 2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.56 g 1 q (36%), Schmp. 173–174°C (aus Essigester/n-Hexan⁵⁰).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.05 (s, CH₃), 8.7–7.8 (m, CH₂ und CH), 4.6 (mc, CH). – MS (70 eV)⁵⁰: *m/e* = 302 (<1%, M⁺), 245 (6%), 190 (17), 189 (100), 175 (11), 151 (50), 150 (48), 145 (11), 121 (14), 109 (22), 107 (14), 95 (100), 93 (15), 91 (16), 83 (12), 81 (40), 79 (17), 69 (16), 67 (20), 57 (61), 55 (15), 41 (30).

C₂₂H₃₈ (302.5) Ber. C 87.34 H 12.66 Gef. C 87.50 H 12.60

2. Darstellung der Vergleichsverbindungen

3-Ethyl-2-penten (7)⁶¹ entstand durch saure Dehydratisierung von 3-Ethyl-3-pentanol⁵⁶, und 3-Ethylpentan⁶¹ wurde daraus durch Hydrierung über Rhodium/C (5proz.) gewonnen.

2-Cyclohexylpropan⁶² erhielt man bei der Hydrierung von Cumol und 2-Cyclohexylbutan⁶² aus *sec*-Butylbenzol mit Rhodium/C und Ruthenium/C (je 5proz.) bei 170–180°C unter 300 at H₂ in 36 h (s. Darstellung von 1 o).

3. Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Dissoziation von 1 wurde gaschromatographisch an der Abnahme seiner Konzentration verfolgt. Herstellung der Proben, Thermolyse und gaschromatographische Auswertung folgten der bereits beschriebenen Arbeitsweise¹.

Bei der Gaschromatographie diente als Trennsäule eine 2-m-Stahlsäule mit Kieselgur-Füllung, belegt mit 15% Silicongummi SE 30. Für die Auswertung diente der Mittelwert aus 3–6 Einspritzungen jeder Probe und zur Ermittlung einer Zerfallskonstante wurden 7–10 Proben verwendet. In allen Fällen folgte die Konzentrationsabnahme von 1 streng dem Gesetz 1. Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten der Reaktion. Ergebnisse s. Tab. 2.

4. Analyse der Zerfallsprodukte

0.15–0.20 ml der 0.06 bis 0.10 M Lösungen der Kohlenwasserstoffe 1 i, 1 o und 1 p in Octadecan (1 i) bzw. in Eicosan (1 o und 1 p) wurden unter Zusatz von 1.5 mol/Liter Thiophenol in kleinen Ampullen¹ 10 Halbwertszeiten auf 290°C (1 i), 330°C (1 o) bzw. 260°C (1 p) erhitzt. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch mit Temperaturprogramm (30–250°C) (2m SE 30, 15%). Die Produkte wurden nach ihrer Retentionszeit identifiziert. Es wurde jeweils eine authentische Probe zugemischt und zusätzlich ein isothermes GC mit einer zweiten Säule (SE 52, 2.5%) aufgenommen. Die Konzentration der Zerfallsprodukte von 1 i wurde mit Chlorbenzol als innerem Standard bestimmt.

⁶¹ G. Edgar, G. Calingaert und R. E. Marker, J. Am. Chem. Soc. 51, 1483 (1929).

⁶² H. A. Smith und E. F. H. Pennekamp, J. Am. Chem. Soc. 67, 277 (1945).