

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, IV<sup>1)</sup>Tetra-*tert*-butylethan

Hans-Dieter Beckhaus, Goetz Hellmann und Christoph Rüchardt\*

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

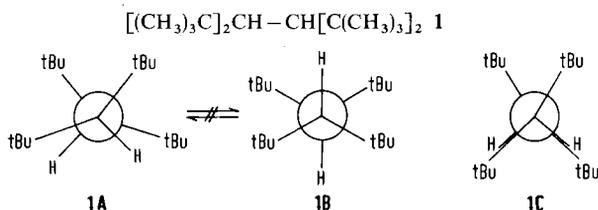
Eingegangen am 28. Februar 1977

Infolge sterischer Beschleunigung zerfällt Tetra-*tert*-butylethan (3,4-Di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan, **1**) schon bei 141°C homolytisch mit  $t_{1/2} = 1$  h ( $\Delta H^\ddagger = 36.4 \pm 0.5$  kcal/mol;  $\Delta S^\ddagger = 11.8 \pm 1.2$  cal/mol·grad) in Di-*tert*-butylmethyl-Radikale. **1** ist der thermolabilste zur Zeit bekannte Alkankohlenwasserstoff. Die Spannungsenergie für **1** wurde aus kinetischen und thermochemischen Daten sowie Kraftfeldberechnungen zu ca. 63 kcal/mol abgeleitet. Die Kraftfeldberechnungen ergeben in Übereinstimmung mit NMR-Spektren<sup>3)</sup> eine *gauche*-Konformation für **1** als Energieminimum. Die Bindungslänge der zentralen C–C-Bindung errechnet sich zu ca. 1.60 Å, der Bindungswinkel C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>H zu ca. 97° und der Torsionswinkel HC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>H zu 101°.

Thermolabile Hydrocarbons, IV<sup>1)</sup>Tetra-*tert*-butylethane

Due to steric acceleration of bond homolysis tetra-*tert*-butylethane (3,4-di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexane, **1**) decomposes at 141°C with  $t_{1/2} = 1$  h ( $\Delta H^\ddagger = 36.4 \pm 0.5$  kcal/mol;  $\Delta S^\ddagger = 11.8 \pm 1.2$  e. u.) into di-*tert*-butylmethyl radicals. Accordingly **1** is the most thermolabile alkane hydrocarbon known at present. From the kinetics and from thermochemical data as well as from molecular force field calculations a strain energy of ca. 63 kcal/mol is estimated. In agreement with the NMR spectra<sup>3)</sup> the force field calculations result in a *gauche* conformation as structure of minimal energy for **1**. Accordingly the central C–C-bond is elongated to ca. 1.60 Å, the bond C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>H is compressed to ca. 97° and the torsional angle HC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>H is ca. 101°.

Tetra-*tert*-butylethan (3,4-Di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan, **1**) wurde erstmals von Ingold et al.<sup>2)</sup> als Nebenprodukt der Reaktion von Di-*tert*-butyl-chlormethan (3-Chlor-2,2,4,4-tetramethylpentan) mit Natrium erhalten. Die Konfiguration und Konformation wurde später<sup>3)</sup> durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie geklärt. Dabei stellte sich heraus, daß die Verbindung



<sup>1)</sup> III. Mittel.: H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).

<sup>2)</sup> G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2441 (1974).

<sup>3)</sup> S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2073 (1977).

eine verzerrte *gauche*-Konformation **1A** einnimmt, in der die *tert*-Butylgruppen als zwei magnetisch nicht äquivalente Paare auftreten.

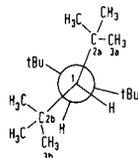
Diese Konformation soll deshalb bevorzugt sein, weil sie an den *tert*-C-Atomen Abweichungen von der tetraedrischen Geometrie gestattet<sup>4)</sup>. Hierdurch weicht das Molekül der sterischen Abstoßung zwischen den geminalen Alkylgruppen aus.

Hochtemperaturspektren über 140°C waren nicht zu erhalten, da in diesem Temperaturbereich irreversibler Zerfall von **1** erfolgt. Eine Rotation um die zentrale C–C-Bindung war deshalb nicht feststellbar.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über thermolabile Kohlenwasserstoffe<sup>1, 5)</sup> interessierten wir uns für die Bestimmung der thermischen Stabilität und der Spannungsenergie von **1**<sup>6)</sup>. Die Darstellung von **1** wurde wie beschrieben<sup>2)</sup> durch Wurtz-Reaktion erreicht, wobei zu beachten ist, daß die Isolierung mit 38% Rohausbeute bzw. 17% Reinausbeute nur bei Verwendung einer Natriumdispersion gelingt. Man muß annehmen<sup>7)</sup>, daß **1** nicht durch Radikaldimerisierung gebildet wird, da *Di-tert*-butylmethylradikale **2** beständig sind<sup>2, 7)</sup> und nicht in **1** übergehen. Nach Reinigung durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol oder Methanol war die Verbindung gaschromatographisch zu über 99,9% rein und schmolz bei 166–170°C (Zers.). In den vereinigten Mutterlauge war durch GC kein Peak festzustellen, der einem *anti*-Isomeren **1B** zugeordnet werden könnte. Zum gleichen Schluß führte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Restöls der Kristallisation.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stimmten mit den von *Ingold* et al. beschriebenen<sup>3)</sup> überein. Es fällt auf, daß die Signallagen des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums nicht mit den nach Inkrementberechnungen<sup>8)</sup> erwarteten zusammenfallen (s. Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** (TMS in CDCl<sub>3</sub>)



C-Atome	exp.	$\delta$ (ppm) exp. <sup>3)</sup>	ber. <sup>8)</sup>
C-1 <sup>a)</sup>	57.06	58.4	51.58
C-2a	38.35	39.6	35.13
C-2b	35.73	37.0	
C-3a	34.77	36.1	
C-3b	34.36	35.6	28.75

<sup>a)</sup>  $J(\text{C-1-H}) = 124 \text{ Hz}$  (aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entnommen).

<sup>4)</sup> Zur relativen Stabilität von *gauche*- und *anti*-Konformationen siehe *D. H. Wertz* und *N. L. Allinger*, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974); *S. Fitzwater* und *L. S. Bartell*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5107 (1976); *J. Jakobus*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2927; *R. H. Boyd*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5353 (1975); *L. S. Bartell*, ebenda **99**, 3279 (1977); *L. Lunazzi*, *D. Macciantelli*, *F. Bernardi* und *K. U. Ingold*, ebenda **99**, 4573 (1977); *N. L. Allinger*, *D. Hindman* und *H. Hönl*, ebenda **99**, 3282 (1977).

<sup>5)</sup> *H.-D. Beckhaus*, *J. Schoch* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **109**, 1369 (1976).

<sup>6)</sup> Wir danken Prof. *K. U. Ingold* für den Hinweis auf Kohlenwasserstoff **1** im Jahre 1973.

<sup>7)</sup> *J. S. Sciaiano* und *K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4727 (1976).

<sup>8)</sup> *L. P. Lindeman* und *J. Q. Adams*, *Anal. Chem.* **43**, 1241 (1971).



Tab. 2. Kinetik der Thermolyse von Tetra-*tert*-butylethan (1) in Mesitylen unter N<sub>2</sub>

T °C	10 <sup>4</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	±σ · 10 <sup>6</sup> a)	r <sup>b)</sup>
117.3	0.121	0.918	0.986
117.3	0.123	0.446	0.997
122.2	0.207	0.703	0.995
137.6	1.47	4.62	0.996
143.0	2.40	10.7	0.992
152.2	5.77	15.1	0.998
158.3	12.0	32.9	0.997
163.0	17.9	126	0.988

a) Standardabweichung.

b) Korrelationskoeffizient.

Radikalen **2** errechnet sich die Bindungsdissoziationsenergie der zentralen Bindung von **1** zu 14.4 kcal/mol. Vergleicht man sie mit der zentralen C—C-Bindung in 2,3-Dimethylbutan (76.8 kcal/mol)<sup>13)</sup> und berücksichtigt man als Spannungsenergie E<sub>sp</sub><sup>14)</sup> dieses Kohlenwasserstoffs 2.0 kcal/mol<sup>15)</sup>, so errechnet sich die Spannungsenergie E<sub>sp</sub><sup>14)</sup> von **1** zu

$$E_{sp}(\mathbf{1}) = 76.8 + 2.0 - 14.4 = 64.4 \text{ kcal/mol.}$$

Dabei wurde in 1. Näherung angenommen, daß die Radikale **2** spannungsfrei sind und daß Isopropylradikale ohne Aktivierungsbarriere rekombinieren<sup>16)</sup>.

### Thermochemische Messungen

Die Verbrennungswärme wurde in einem konventionellen Wasserkalorimeter mit Quarzthermometer bestimmt. Tab. 3 enthält die Ergebnisse der vier Messungen:

Tab. 3. Bestimmung der Verbrennungswärme von **1**

m (mg)	ΔT (°C)	T <sup>a)</sup> (K)	Q <sup>b)</sup> (cal)	Δ <sub>c</sub> H <sup>c)</sup> (kcal/mol)
231.51	0.7687	293.24	2636.5	-2903.8
186.07	0.6181	293.75	2113.0	-2895.6
149.42	0.4974	293.93	1702.3	-2905.0
106.73	0.3554	293.17	1215.0	-2902.8

a) Mittlere Versuchstemperatur.

b) Bei der Verbrennung freigesetzte Wärmemenge, korrigiert um die Wärmemenge der Oxidation des Zünddrahtes; Wasserwert des Kalorimeters: 3440.7 ± 2.7 cal/°C.

c) Molare Verbrennungsenthalpie.

<sup>13)</sup> W. Tsang, J. Chem. Phys. **43**, 352 (1965).<sup>14)</sup> E<sub>sp</sub> = ΔH<sub>f</sub>(gas) - Σ "single conformation increments"<sup>15b)</sup>.<sup>15)</sup> Berechnet aus ΔH<sub>f</sub> nach <sup>15a)</sup> D. F. DeTar und C. J. Tempas, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4567 (1976), und zwar Tab. 1 und <sup>15b)</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, ebenda **92**, 2377 (1970).<sup>16)</sup> D. M. Golden, L. W. Piskiewicz, M. J. Perona und P. C. Beadle, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1645 (1974).

Aus der mittleren Verbrennungsenthalpie  $\Delta_C H = -2901.8 \pm 3.7 \text{ kcal/mol}^{17)}$  errechnet sich die Bildungswärme  $\Delta H_f = -89.1 \pm 3.7 \text{ kcal/mol}^{17)}$  bei  $20^\circ\text{C}$ , für den kristallinen Zustand. Verdampfungswärme und Schmelzwärme wurden abgeschätzt, da sie, u.a. wegen der Zersetzung beim Schmelzpunkt bisher nicht bestimmt werden konnten.

Die Verdampfungsenthalpie errechnet sich mit den Inkrementen von *Lovering* und *Nor*<sup>18)</sup> zu  $\Delta_v H = 18.8 \text{ kcal/mol}$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Schmelzwärmen von n-Alkanen liegen bei  $10\text{--}15 \text{ kcal/mol}$ , sinken mit der Verzweigung<sup>19)</sup> und sind stark von der Struktur abhängig.  $\Delta_F H$  wurde für 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan<sup>20)</sup> zu  $8.5 \text{ kcal/mol}$  und für 3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan<sup>11)</sup> zu  $6.8 \text{ kcal/mol}$  bestimmt. Für **1** wurde daher  $\Delta_F H = 6 \text{ kcal/mol}$  angenommen.

Damit errechnet sich die Bildungswärme für die Gasphase bei  $20^\circ\text{C}$  zu

$$\Delta H_f^{20^\circ}(\text{gas}) = -89.1 + 18.8 + 6 = -64.4 \text{ kcal/mol.}$$

Aus den Gruppeninkrementen<sup>15b)</sup> berechnet man für die „ungespannte“ Verbindung zum Vergleich  $-126.12 \text{ kcal/mol}$ . Daraus leitet sich die Spannungsenergie  $62 \text{ kcal/mol}$  ab, in guter Übereinstimmung mit dem aus den kinetischen Versuchen abgeleiteten Wert.

## Kraftfeldberechnungen

Zum Vergleich der experimentellen Werte berechneten wir auch die *Bildungsenthalpie* und die *Struktur* von **1** mit Kraftfeldberechnungen (Empirical Force Field Calculations EFF)<sup>21)</sup>. Wir benutzten eine modifizierte Version des Programms STRAIN von *Andose*<sup>22)</sup> und die Kraftfelder von *Engler* und *Schleyer* (1973)<sup>23)</sup> und von *Allinger* (1971)<sup>24)</sup>, die sich vor allem hinsichtlich des Potentials der nichtbindenden Wechselwirkungen unterscheiden, die bei einfachen Kohlenwasserstoffen, die zur Parametrisierung dienen, aber gering sind.

Bei der gespannten Verbindung Tri-*tert*-butylmethan errechneten sich mit den beiden Kraftfeldern dabei um mehr als  $4 \text{ kcal/mol}$  verschiedene Bildungsenthalpien<sup>23)</sup>. Ähnliches war für **1** zu erwarten.

Bei Rechnungen, die von normalen Bindungslängen und Tetraederwinkeln ausgingen, wurden nur energiereiche Nebenminima ( $SE = 90\text{--}120 \text{ kcal/mol}$ ) mit stark verzerrter Geometrie erreicht. Deshalb wurde bei weiteren Rechnungen von einer Struktur mit stark gedehnten C–C-Bindungen ( $1.65 \text{ \AA}$  und  $C_1\text{--}C_1 = 1.70 \text{ \AA}$ ) ausgegangen. Dabei wurde eine *gauche*-Konformation **1C** mit dem in Tab. 4 angegebenen Energie-Inhalt als Hauptminimum erreicht, unabhängig davon, ob mit der gedehnten *anti*- oder einer gedehnten *gauche*-Konformation begonnen wurde. Selbst wenn in ersterer der Tor-

<sup>17)</sup> Statistischer Fehler; berechnet mit  $\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -94.051 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -68.315 \text{ kcal/mol}$ .

<sup>18)</sup> E. G. *Lovering* und O. M. *Nor*, Can. J. Chem. **40**, 199 (1962).

<sup>19)</sup> *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, 4. Teil, Springer-Verlag, Heidelberg 1961.

<sup>20)</sup> Diplomarbeit G. *Kratt*, Univ. Freiburg 1976.

<sup>21)</sup> D. A. *Dougherty*, W. D. *Hounshell*, H. B. *Schlegel*, R. A. *Bell* und K. *Mislow*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3479.

<sup>22)</sup> J. D. *Andose* und K. *Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2168 (1974).

<sup>23)</sup> E. M. *Engler*, J. D. *Andose* und P. v. R. *Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

<sup>24)</sup> M. L. *Allinger*, M. T. *Tribble*, M. A. *Müller* und D. H. *Wertz*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).

sionswinkel  $\Theta\text{HC}_1\text{C}_1\text{H} = 180^\circ$  bei der Minimierung fixiert wurde, erreichte man nur eine energiereiche *anti*-Konformation ( $SE = 80.48$  kcal/mol, *Allinger*-Parameter), die sich bei Freigabe des Torsionswinkels und weiterer Verfolgung der Minimierung in ein dem Hauptminimum geometrisch sehr naheliegendes Nebenminimum mit  $SE = 50.5$  kcal/mol (*Allinger*-Parameter) drehte. Selbst die sterische Energie  $SE$  des *gauche*-Hauptminimums von **1** besitzt noch den höchsten für nichtcyclische Alkane bisher errechneten Wert. Ihre Verteilung auf die Anteile der Spannung ist ähnlich wie bei Tri-*tert*-butylmethan<sup>23, 25)</sup>. Auffallend ist der erwartete (s. o.) große Unterschied der nach *Engler-Schleyer* bzw. nach *Allinger* berechneten nichtbindenden Wechselwirkungen. Teilweise gleicht sich der Unterschied der sterischen Energie zwischen *Engler-Schleyer* und den *Allinger*-Werten bei der Berechnung der Bildungsenthalpien wieder aus.

Tab. 4. Bildungsenthalpie, Spannungsenergie und Aufteilung der sterischen Energie<sup>15a)</sup> von **1** und von Di-*tert*-butylmethyl-Kation **5** (kcal/mol) nach EFF-Rechnungen

	(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CH <b>5</b>		
	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
	<i>Engler-Schleyer</i> <sup>23)</sup>	<i>Allinger</i> <sup>24)</sup>	<i>Engler-Schleyer</i> <sup>23)</sup>
Bindungsdehnung	10.85	16.05	0.83
Winkeldeformation	31.97	31.64	3.99
Torsion	5.23	4.41	1.85
nichtbindende Wechselwirkungen	26.73	1.47	5.03
„stretch-bend“ <sup>22)</sup>	—	-6.49	—
out of plane	—	—	0.00
Sterische Energie ( $SE$ )	74.78	47.07	4.71
$\Delta H_f(\text{gas})$ 25 °C <sup>a)</sup>	-63.46 <sup>b)</sup>	-69.47 <sup>c)</sup>	-53.85 <sup>b)</sup>
$E_{\text{Sp}}$ <sup>d)</sup>	62.66	56.65	10.77

<sup>a)</sup>  $\Delta H_f = \text{Basis-Wert}^{\text{b, c})} + SE + SM$  ( $SM$  soll weitere populierte Konformationen berücksichtigen; bei **1** und **2** ist  $SM = 0.00$  kcal/mol<sup>15a)</sup>).

<sup>b)</sup> Mit Gruppeninkrementen errechnet:  $\text{CH}_3 = -10.48$ ,  $\text{CH} = -3.56$ ,  $\text{C} = -1.34$ <sup>15a)</sup>.

<sup>c)</sup> Mit Gruppeninkrementen errechnet:  $\text{CH}_3 = -11.21$ ,  $\text{CH} = -0.97$ ,  $\text{C} = 4.98$ <sup>15a)</sup>.

<sup>d)</sup>  $E_{\text{Sp}} = \Delta H_f - \Sigma$  "single conformation increments"<sup>15b)</sup>:  $\text{CH}_3 = -10.05$ ,  $\text{CH} = -2.16$ ,  $\text{C} = -0.30$ .

Die Präzision der thermochemischen Messungen gestattet es leider noch nicht, durch Vergleich der experimentell bestimmten und der nach *Engler* oder *Allinger* berechneten Bildungswärmen zu entscheiden, welchem der beiden Kraftfelder der Vorzug zu geben ist. Beide Rechenwerte liegen innerhalb der Fehlergrenze des Experiments. Dasselbe gilt für die berechnete und die experimentell aus der Kinetik bestimmte Spannungsenergie  $E_{\text{Sp}}$  von ca. 64 kcal/mol (s. o.). Dieser aus der Kinetik abgeleitete Wert berücksichtigt dabei die im Radikal **2** verbleibende Restspannung nicht. Zum Vergleich mit den aus der Thermochemie oder den EFF-Rechnungen ermittelten Werten muß strenggenommen die verbleibende Spannungsenergie von **2** dabei zu den 64 kcal/mol addiert werden.

<sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> *H. B. Burgi* und *L. S. Bartell*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5236, 5239 (1972). — <sup>25b)</sup> *J. F. Liebman* und *A. Greenberg*, *Chem. Rev.* **76**, 314 (1976).

Tab. 5. Strukturparameter<sup>a)</sup> von **1** (*gauche*-Konformer)<sup>b)</sup> nach EFF-Berechnungen

Engler-Schleyer <sup>c)</sup>		Allinger <sup>d)</sup>	
C <sub>1</sub> -C <sub>t</sub>	1.597		1.600
C <sub>1</sub> -H	1.082		1.067
ΘC <sub>1</sub> C <sub>t</sub> H	97.8		96.6
ΔΘHC <sub>1</sub> C <sub>t</sub> H	100.6		101.3
ecliptisch <sup>e)</sup>		ecliptisch <sup>e)</sup>	
C <sub>1</sub> -C <sub>q</sub>	1.596	trans <sup>e)</sup>	trans <sup>e)</sup>
ΘC <sub>1</sub> C <sub>t</sub> C <sub>q</sub>	117.8	1.586	1.584
ΘC <sub>3</sub> C <sub>t</sub> H	95.2	120.1	119.5
ΘC <sub>1</sub> C <sub>t</sub> C <sub>q</sub>		91.8	90.5
	120.0		119.7
ΔΘC <sub>1</sub> C <sub>t</sub> C <sub>1</sub> H	0.5	167.2	164.4
C <sub>q</sub> -C <sub>m</sub>	1.549, 1.547, 1.539	1.544, 1.543, 1.538	1.557, 1.554, 1.541
ΘC <sub>1</sub> C <sub>q</sub> C <sub>m</sub>	113.1, 116.2, 115.0	113.9, 117.5, 111.7	115.2, 116.2, 113.4
ΘC <sub>m</sub> C <sub>q</sub> C <sub>m</sub>	101.5, 105.5, 104.1	104.3, 101.7, 106.4	101.6, 104.9, 104.0
Minimum		Minimum	
	1.089	Maximum	Maximum
C <sub>m</sub> -H <sup>f)</sup>	1.101	1.098	1.082
ΘC <sub>q</sub> C <sub>m</sub> H <sup>f)</sup>	111.0	114.4	110.2
ΘHC <sub>m</sub> H <sup>f)</sup>	102.0	111.5	100.4
Mittelwert		Mittelwert	
		106.0	105.6

<sup>a)</sup> Bindungslängen in Å, Bindungswinkel (Θ) und Torsionswinkel (ΔΘ) in grad, Indices: q = quartär, t = tertiär, m = Methyl.

<sup>b)</sup> Punktgruppe C<sub>2v</sub>; symmetrie-äquivalente Strukturdaten unterscheiden sich um weniger als 0.001 Å bzw. 0.2°.

<sup>c)</sup> Kraftfeld nach Lit. 22).

<sup>d)</sup> Kraftfeld nach Lit. 23).

<sup>e)</sup> Bezüglich der C<sub>1</sub>-C<sub>q</sub>- und C<sub>1</sub>-H-Bindungen.

<sup>f)</sup> Jeweils 18 Werte je Molekelhälfte.

Da die Kraftfeldprogramme bisher für Radikale nicht parametrisiert sind, wurde als Anhaltspunkt für **2** die Spannungsenergie des Di-*tert*-butylmethyl-Kations **5** berechnet (s. Tab. 4, 10.7 kcal/mol), obwohl dessen Spannung wahrscheinlich größer ist<sup>26)</sup>. Da in **2** demnach eine Restspannung von mehreren kcal/mol verbleiben dürfte, stimmt der nach Engler-Schleyer berechnete Wert für  $E_{sp}$  mit dem aus der Kinetik erhaltenen besser überein.

Anders als die *Energien* unterscheiden sich die mit beiden Kraftfeldern errechneten Strukturdaten nur unwesentlich. **1** liegt danach in einer *gauche*-Konformation vor und gehört zur Punktgruppe  $C_2$ <sup>26a)</sup>.

Klar erkennbar ist, daß die *gauche*- vor der *anti*-Konformation vor allem durch die Möglichkeit zu ungewöhnlich starker Winkelaufweitung, die an den beiden tert.-C-Atomen  $\Theta C_q C_q C_q \approx 120^\circ$  erreicht, bevorzugt ist. Selbst wenn erfahrungsgemäß EFF-Rechnungen dabei übertriebene Werte liefern<sup>27, 28)</sup>, ist es sicher, daß die drei CC-Bindungen jedes Methin-C-Atoms fast in einer Ebene liegen mit einer darauf senkrecht stehenden CH-Bindung<sup>27a)</sup>.

Diese ungewöhnliche Geometrie wird durch die Abstoßung zwischen den gem. *tert*-Butylgruppen verursacht, die sogar in **5** nach EFF-Rechnungen eine Aufweitung des Winkels  $C_q C^+ C_q$  auf  $123.3^\circ$  bewirkt (s. Tab. 6).

Tab. 6. Strukturdaten<sup>a)</sup> des Di-*tert*-butylmethyl-Kations **5** nach EFF-Rechnungen<sup>b, c)</sup> (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °)

Strukturelement	$C^+ - C_q$	$C^+ - H$	$\Theta C_q C^+ C_q$	$\Theta C_q C^+ H$	$C_q - C_m$
EFF-Ergebnis	1.498	1.085	123.3	118.4	1.536
Normalwert <sup>d)</sup>	1.480	1.084	120.0	120.0	1.520

Strukturelement	$C_m - H$	$\Theta C^+ C_q C_m$			$\Theta C_q C_m H$	
EFF-Ergebnis	1.100	105.5	111.3	117.1	111.4	111.3
Normalwert <sup>d)</sup>	1.100	109.5			109.5	

<sup>a)</sup> s. Fußnote <sup>a)</sup> bei Tab. 5.

<sup>b)</sup> Kraftfeld nach Lit.<sup>23)</sup>.

<sup>c)</sup> Die infolge der  $C_{2v}$ -Symmetrie äquivalenten Strukturdaten unterscheiden sich um weniger als 0.001 Å bzw.  $1^\circ$ .

<sup>d)</sup> Im Kraftfeld<sup>b)</sup> vorgegebene Normalwerte ungespannter Moleküle zum Vergleich.

<sup>26)</sup> J. B. Lisle, L. F. Williams und E. D. Wood, J. Am. Chem. Soc. **98**, 227 (1976); P. J. Krusic und P. Meakin, ebenda **98**, 229 (1976) und zit. Lit.

<sup>26a)</sup> Wir wurden von Prof. Mislow darauf aufmerksam gemacht, daß es sich bei **1C** um die erste stabile, nicht alternierende Ethankonformation handelt; W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

<sup>27)</sup> Für das *syn*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan wurde der CCC-Winkel zwischen zwei Vierringen mit dem Engler- und dem Allinger-Kraftfeld errechnet, letzterer in Klammern, zu  $122.7^\circ$  ( $122.3^\circ$ ). Elektronen-Beugungs-Experimente ergaben dagegen  $119^\circ$ <sup>23)</sup>. Beim Trimesitylmethan ergibt sich ein  $C_A C(H)C_A$ -Winkel von  $117.7^\circ$  (Allinger-Parameter), die Röntgenstrukturanalyse ergibt  $115.9^\circ$ . J. F. Blount und K. Mislow, Tetrahedron Lett. **1975**, 909.

<sup>27a)</sup> Eine weitgehend entsprechende Struktur wurde für *meso*-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. B. Kitschke und H. J. Lindner, Privatmitteilung.

<sup>28)</sup> G. Lepicard, J. Berthou, J. Delettré, A. Laurent, J. P. Mornon und M. J. Wyart, C. R. Acad. Sci., Ser. C **276**, 575 (1973), für die Strukturdaten des Tetra-*tert*-butyl-acetons.

Da die beiden nahezu ebenen Hälften des C-Gerüsts von **1** infolge der zusätzlichen Abstoßung der vicinalen *tert*-Butylgruppen fast senkrecht aufeinander stehen, ergibt sich eine Struktur, die weitgehend der des an der Doppelbindung verdrillten Tetra-*tert*-butylethylens<sup>29)</sup> entspricht.

Die auf bis zu 1.60 Å gedehnten C<sub>1</sub>-C-Bindungen gehören zu den längsten ihrer Art<sup>29a)</sup>. Da EFF-Rechnungen häufig zu kurze Bindungsabstände liefern<sup>22, 25)</sup>, könnte die zentrale C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-Bindung von **1** sogar die für Tri-*tert*-butylmethan<sup>25)</sup> durch Strukturanalyse festgestellten Bindungslängen übertreffen. Auch die C<sub>1</sub>C<sub>q</sub>C<sub>m</sub>-Bindungswinkel (bis zu 118°) und die verlängerten C<sub>q</sub>-C<sub>m</sub>-Bindungen entsprechen den korrespondierenden Größen in Tri-*tert*-butylmethan.

Interessanterweise besitzen die magnetisch nicht äquivalenten<sup>3)</sup> *tert*-Butylgruppen auch unterschiedliche Strukturparameter. Die bezüglich der C<sub>1</sub>-H-Bindung ecliptischen besitzen eine längere C<sub>1</sub>-C<sub>q</sub>-Bindung von 1.596 Å (1.595 Å) als die *trans*-ständigen mit 1.586 Å (1.584 Å). Letztere zeichnen sich durch einen größeren Bindungswinkel zur zentralen Bindung  $\angle C_q C_1 C_1 = 120.1^\circ$  (*Engler-Schleyer*) aus. Der entsprechende Winkel der ecliptischen *tert*-Butylgruppe beträgt nur 117.8°.

Offensichtlich beruht die unterschiedliche Winkeldeformation auf einer besonders starken Wechselwirkung der *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen miteinander. Die verstärkte Van der Waals-Wechselwirkung zwischen diesen vicinalen Gruppen machte auch *Ingold*<sup>3)</sup> für die bei tiefer Temperatur NMR-spektroskopisch nachzuweisende behinderte Rotation der *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen verantwortlich. Diese zeigt sich in der fehlenden magnetischen Äquivalenz der Protonen innerhalb einer *tert*-Butylgruppe bei tiefer Temperatur.

*Ingold*<sup>3)</sup> schloß aus Studien der <sup>13</sup>C-Spin-Gitter-Relaxation von **1**, daß die C<sub>1</sub>-H-Bindungen mit 1.07 Å kürzer als normal (1.10 Å) sind, obwohl man vermuten könnte, daß diese Bindung wegen des in ihr festgelegten fast reinen p-Orbitals des Kohlenstoffs elongiert sein sollte. Die Rechnungen liefern eine mögliche Erklärung, da sie auch C<sub>1</sub>-H-Bindungslängen von 1.082 Å (bzw. 1.067 Å) voraussagen. Demnach werden sie durch starke Wechselwirkungen der *tert*-H-Atome mit je zwei H-Atomen der vicinalen ecliptischen *tert*-Butylgruppen (Abstand 2.1 bzw. 2.2 Å) gestaucht.

Wir danken Prof. K. U. *Ingold* (Ottawa) für anregende Diskussionen, Dr. D. *Lindsay* (Ottawa) für die Vorschrift zur Darstellung von **1**, Dr. H. *Fritz* (Ciba-Geigy, Basel) und Prof. H. *Achenbach* (Freiburg) für ihre Hilfe bei den NMR-spektroskopischen bzw. massenspektroskopischen Untersuchungen, G. *Kratt*, Dr. H. *Klump* und Prof. Th. *Ackermann* (Freiburg) für die Unterstützung der thermochemischen Messungen, Prof. W. *Parker* (Stirling) für die Überlassung des Programms STRAIN, Dr. H. *Littke* (Freiburg) für die des Programms ORTEP. Prof. P. v. R. *Schleyer* (Erlangen) danken wir für wichtige Anregungen, den Rechenzentren der Universität Basel (Schweiz) und Freiburg für die Überlassung von Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>29)</sup> Tetra-*tert*-butylethylen ist nicht bekannt, Tetraisopropylethylen<sup>30)</sup> ist im Grundzustand noch nicht stark verdrillt.

<sup>29a)</sup> W. D. *Hounshell*, D. A. *Dougherty*, J. P. *Hummel* und K. *Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1916 (1977).

<sup>30)</sup> R. F. *Langler* und T. T. *Tidwell*, Tetrahedron Lett. **1975**, 777; D. S. *Bomse* und T. *Morton*, Tetrahedron Lett. **1975**, 780.

## Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte benutzt: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 547;  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrometer Varian A60D und HA 100 (60 bzw. 100 MHz; TMS als innerer Standard);  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometer Varian 25 (25 MHz; TMS als innerer Standard); Massenspektrometer Varian MAT-SM 1. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Perkin-Elmer Fraktometer F 20 durchgeführt.

### 1. Präparative Arbeiten

*Darstellung von 3,4-Di-tert-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (Tetra-tert-butylethan, 1):* 3.3 g (72 mmol) 50proz. Natrium-Paraffindispersion (Fluka-AG) wurden unter Stickstoffschutz durch Auswaschen und Absaugen mit absol. n-Pentan vollständig von Paraffin befreit. Anschließend wurde mit 5.2 g (32 mmol) 3-Chlor-2,2,4,4-tetramethylpentan<sup>31)</sup> versetzt und ohne Lösungsmittel 7 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde vorsichtig mit Wasser unter Stickstoffschutz hydrolysiert und die entstehende gelbbraune Mischung mit n-Pentan extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und eingeeignet. Sie lieferten 1.7 g eines gelblichen Öls, das laut GC (1 m 1proz. SE 30, 120°C) zu 90% **1** enthielt. Mit ca. 100 ml Methanol ließen sich 1.54 g (38%) farblose Kristalle abscheiden. Diese erwiesen sich als weich unter Druck und sind extrem löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder  $\text{CCl}_4$ . Umkristallisation aus Ethanol. Ausb. 0.70 g (17%), Schmp. 166–170°C Zers. (Lit.<sup>2)</sup> 168–172°C).

IR (KBr): 3080–2790 (CH), 1560, 1390, 1365 und 1175  $\text{cm}^{-1}$  (CC). – Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind von *Ingold*<sup>2)</sup> publiziert. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohproduktes oder des Restöls der Kristallisation lieferten keinen Hinweis auf ein *anti*-Konformerer von **1** mit einer Nachweisgrenze von  $\leq 2\%$ . In einem 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) wurden aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten-Signalen der Methinprotonen bei  $\tau = 7.70$  die  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstante  $^1J(\text{CH}) = 124$  Hz und die H-H-Kopplungskonstante der beiden Methinprotonen  $^3J(\text{HH}) < 2$  Hz bestimmt. – MS (70 eV):  $m/e = 141$  ( $< 1\%$ ,  $\text{M}^+ - 113$ ), 127 ( $< 1\%$ ), 112 ( $< 1\%$ ), 97 (2), 85 (2), 71 (6), 70 (1), 69 (2), 58 (4), 57 (100), 56 (3), 43 (3), 41 (7). – Weitere Massenspektren mit der Ionisierungsspannung 19, 14 bzw. 11.5 eV zeigten das gleiche Zerfallsmuster.



2,2,4,4-Tetramethylpentan (**3**) wurde aus 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan<sup>32)</sup> mit Trimethylaluminium nach *Kennedy*<sup>33)</sup> in 82proz. Ausb. erhalten. Sdp. 120–122°C (Lit.<sup>34)</sup> 122.6°C).

### 2. Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Dissoziation von **1** wurde gaschromatographisch an der Abnahme von **1** verfolgt, wie beschrieben<sup>5)</sup>. Als Trennsäule für die GC-Analysen diente eine 1m-Stahlsäule mit Kieselgur-Füllung, belegt mit 1% Silicongummi SE 30 (Injektortemp. 170°C; Ofentemp. 120°C).

Zur Ermittlung der Zerfallskonstanten wurden jeweils 7–10 Proben thermolysiert. Die Konzentrationsabnahme von **1** folgte bis über 3 Halbwertszeiten dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Tab. 2.

### 3. Analyse der Zerfallsprodukte

Je 0.2 ml 0.4–0.6 M Lösungen von **1** in Tetralin oder Mesitylen wurden 1 h bei 165°C ( $\pm 10$  Halbwertszeiten) in Ampullen unter  $\text{N}_2$  wie bei den kinetischen Messungen thermolysiert. Die

<sup>31)</sup> M. S. Kharasch, Y. C. Liu und W. Nudenberg, J. Org. Chem. **19**, 1150 (1954).

<sup>32)</sup> H. C. Brown und R. S. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1845 (1949).

<sup>33)</sup> J. P. Kennedy, J. Org. Chem. **35**, 532 (1970). Wir danken Frl. S. Weiner für die Durchführung dieser Synthese.

<sup>34)</sup> F. C. Whitmore und H. A. Southgate, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2572 (1938).

Produkte wurden anhand der Massenspektren einer GC-MS-Analyse mit chemischer Ionisation zugeordnet<sup>\*)</sup>. **3** wurde auch durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe (s. o.) durch seine Retentionszeit identifiziert. Quantitative Messungen mit n-Nonan als innerem Standard ergaben folgende Ausbeuten:

in Tetralin: 88% **3**, ca. 70% Tetralin-Dimere

in Mesitylen: 72% **3**, ca. 18% **4**, ca. 40% Bimesityl.

#### 4. Thermochemische Messungen

a) *Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie*: Die Bestimmung der Verbrennungswärme von **1** erfolgte mit einem konventionellen, gerührten Wasserkalorimeter mit Luftmantelisolierung der Fa. Julius Peters, Berlin, in einer V2A-Verbrennungsbombe der gleichen Firma. Die Apparatur war mit einem Quarzthermometer ( $\pm 0.0001^\circ\text{C}$ , Hewlett-Packard) und mit digitaler Anzeige ausgestattet. Die Proben wurden als Tabletten verbrannt und durch einen Zünddraht aus Cu-Ni-Legierung unter 20 at  $\text{O}_2$  gezündet. Tab. 3 enthält die Ergebnisse.

In der beschriebenen Apparatur wurden Tabletten von **1** bei  $20-22^\circ\text{C}$  unter 20 at  $\text{O}_2$  verbrannt. Die Temp. wurde mit einem Quarzthermometer (Hewlett-Packard) mit digitalem Ausdruck in 10-s-Intervallen auf  $\pm 10^{-4}^\circ\text{C}$  bestimmt. Zünddraht und Tablette wurden auf  $\pm 10^{-2}$  mg genau ausgewogen, die Tablette wurde mit dem Draht eng umwickelt und an den Kontaktstellen in der Kalorimeterbombe aufgehängt. Zur Messung wurde zunächst als Vorperiode der Temperaturgang über 20 Meßpunkte verfolgt, dann wurde gezündet und es wurden weitere 70 Meßpunkte aufgenommen. Die 20 letzten wiesen einen linearen Temperaturgang auf, sie wurden als Nachperiode betrachtet. Einem Temperatur-Zeit-Diagramm wurde der tatsächlich vom Prozeß verursachte Temperatursprung  $\Delta T$  durch Extrapolation der Vor- und Nachperiode in die Hauptperiode nach dem üblichen Verfahren entnommen. Die Wärmemenge  $Q = \Delta T \times Q_w$  wurde mit einem zuvor bestimmten Wasserwert von  $Q_w = 3440.7 \text{ cal}/^\circ\text{C}$  errechnet. Sie wurde um einen Betrag  $Q_D$  korrigiert, der auf die Oxidation des Zünddrahtes zurückgeht.

Dessen an den Kontaktstellen hängende Reste wurden nach der Messung gewogen; die Differenz  $\Delta m_D$  zu seiner ursprünglichen Masse wurde als das während der Verbrennung oxidierte Drahtstück angesehen. Als Reaktionswärme hierfür wurden  $Q_D = m_D \times 0.73 \text{ cal/mg}$ <sup>35)</sup> in Rechnung gestellt. Die korrigierte Verbrennungswärme ist  $Q_P = Q - Q_D$ . Im Quarzschälchen der Kalorimeterbombe war nach der Messung kein nennenswerter Restruß erkennbar.

b) *Bestimmung der Schmelzenthalpie*: Der Versuch, im Wärmeflußkalorimeter, Perkin-Elmer DSC-2, die Schmelzenthalpie von **1** zu messen, scheiterte. Beim Aufheizen einer Probe registrierte der Schreiber ab  $130^\circ\text{C}$  ein leichtes Ansteigen der Grundlinie (endothermer Prozeß), bei  $166^\circ\text{C}$  einen kleinen endothermen Peak des Schmelzvorgangs und sofort anschließend, überlagernd, das breite Signal einer exothermen Reaktion, vermutlich des irreversiblen Zerfalls von **1**.  $\Delta_r H$  wurde daher abgeschätzt (s. allg. Teil). Die Bestimmung der Sublimationswärme könnte diese Schwierigkeit umgehen.

#### 5. Kraftfeldberechnungen

Zur Ermittlung der Struktur minimaler Energie wurde eine auf 65 Atome pro Molekül reduzierte Version des *Andose*-Programms<sup>23)</sup> benutzt. Dieses Programm STRAIN 65 war außerdem mit weiteren Routine-Elementen versehen, die die Struktureingabe insbesondere bei großen Molekeln wie z. B. **1** sehr erleichterten. Die Atom-Lagen können bei STRAIN 65 sowohl als kartesische Koordinaten als auch alternativ als Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel eingegeben werden. Außerdem wurde vorgesehen, Gruppen vor der Minimierung um ihre Gruppenachse zu drehen und Atome oder Atomgruppen entlang ihrer Bindung zu verschieben.

<sup>\*)</sup> Wir danken Herrn Dr. W. Richter, Ciba-Geigy AG, Basel, für diese Messungen.

<sup>35)</sup> Empirische Konstante des Herstellers J. Peters, Berlin.

Zur Minimierung bewährte sich auch bei uns die Methode „pattern search“<sup>36)</sup> als die effektivste. Die Minimierungsschleife wurde so oft durchlaufen, bis die Abnahme der sterischen Energie in einem Iterationsschritt kleiner als 0.0001 kcal/mol wurde. Der von *Andose*<sup>22, 23)</sup> empfohlene Grenzwert von 0.01 kcal/mol führte oft nicht zum tiefsten Punkt der Energie-Hyperfläche.

Dies zeigte sich auch bei der Wiederholung der Berechnung des 2,2,3,3-Tetramethylbutans. Während für dieses Molekül früher<sup>23)</sup> mit dem hohen Grenzwert von 0.01 kcal/mol sterische Energien von 13.37 (*Engler-Schleyer-Kraftfeld*) bzw. 4.93 kcal/mol (*Allinger-Kraftfeld*) errechnet wurden, fanden wir mit dem enger gefaßten Energie-Kriterium (0.0001 kcal/mol) 12.49 bzw. 3.07 kcal/mol. Dies stimmt mit dem von *DeTar*<sup>15a)</sup> mit dem Programm MOLMEC erhaltenen Wert 12.41 bzw. 3.08 kcal/mol gut überein. Für eine vollständige Minimierung der Energie von **1**, ausgehend von der bereits erwähnten gedehnten Start-Geometrie mit langen Bindungen (s. allg. Teil), wurden ca. 4 h Rechenzeit der Rechenanlage UNIVAC 1106/2 benötigt.

<sup>36)</sup> J. E. Williams, P. J. Stang und P. v. R. Schleyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **19**, 531 (1968).