

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, VI¹⁾

meso- und DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan

Hans-Dieter Beckhaus, Goetz Hellmann und Christoph Rüdhardt *

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

Brigitte Kitschke und Hans Jörg Lindner

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 15, D-6100 Darmstadt, und

Hans Fritz

Ciba-Geigy, Basel/Schweiz

Eingegangen am 13. Februar 1978

Die Titelverbindungen *meso*- und DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (**2**) sowie *meso*-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (**4**) wurden durch katalytische Hydrierung der diastereomeren 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexane **3** dargestellt. *meso*-**2** zerfällt mit $t_{1/2} = 1$ h bei 285°C und mit um 4.1 kcal/mol geringerer freier Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) als das DL-Isomere in Radikale. Nach thermochemischen Messungen besitzt das *meso*-Isomere 41.4 ± 5 kcal/mol Spannungsenergie. Durch EFF-Rechnungen mit dem Engler-Schleyer-Kraftfeld ergeben sich für *meso*- und DL-**2** 38.5 bzw. 32.7 kcal/mol Spannungsenergie in Übereinstimmung mit den thermochemischen und den kinetischen Messungen. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen und der Strukturbestimmung durch EFF-Rechnungen sowie NMR-Spektren zeigen, daß beide Diastereomere im Kristall, im Gaszustand und in Lösung die stark verzerrten *gauche*-Vorzugskonformationen *meso*-**2b** und DL-**2a** (s. Tab. 4) einnehmen, die auch ihre unterschiedliche thermische Stabilität erklären.

Thermolabile Hydrocarbons, VI¹⁾

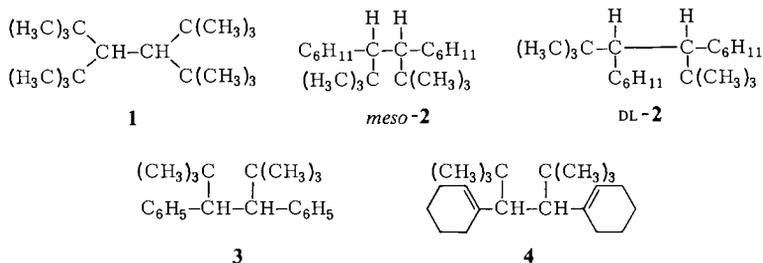
meso- and DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexane

The title compounds *meso*- and DL-3,4-dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexane (**2**) and *meso*-3,4-di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexane (**4**) were prepared by catalytic hydrogenation of the diastereomeric 2,2,5,5-tetramethyl-3,4-diphenylhexanes **3**. ΔG^* (300°C) for the thermal decomposition of *meso*-**2** ($t_{1/2} = 1$ h at 285°C) is 4.1 kcal/mol lower than for DL-**2**. *meso*-**2** has 41.4 ± 5 kcal/mol strain energy according to combustion experiments. In reasonable agreement with the kinetic and thermochemical measurements strain energies of 38.5 kcal/mol for *meso*-**2** and 32.7 kcal/mol for DL-**2** were estimated by force field calculations using the Engler-Schleyer force field. X-ray analyses, EFF-calculations, and the NMR spectra allow the conclusion that for the solid and gaseous state and in solution *meso*- and DL-**2** have the deformed *gauche* conformations **2b** and **2a**, respectively (cf. table 4). They also explain their different thermal stability.

¹⁾ V. Mittel.: C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner und R. Winiker, Angew. Chem. **89**, 913 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 875 (1977).

In vorangehenden Arbeiten¹⁻⁴⁾ wurde festgestellt, daß die thermische Beständigkeit aliphatischer C—C-Bindungen mit steigender Größe der an dieses Strukturelement gebundenen Alkylgruppen sinkt. Tetra-*tert*-butylethan (1) erwies sich unter den rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Extrem an thermischer Labilität⁴⁾. Es zerfällt bei 141°C mit $t_{1/2} = 1$ h unter Spaltung der zentralen C—C-Bindung in Radikale. Die Zerfallsfrequenz ist demnach fast die gleiche wie die von Di-*tert*-butylperoxid. Die geringe O—O-Bindungsstärke des Peroxids dürfte durch die gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen verursacht sein. Durch thermochemische Messungen und Kraftfeldrechnungen wurde andererseits gezeigt, daß die C—C-Bindungsstärke in 1⁴⁾ und in verzweigten Alkanen im allgemeinen¹⁾ linear mit der sterischen Spannung im Grundzustand sinkt. Für 1 wurde durch NMR-Spektroskopie^{1,5)} und Kraftfeldrechnungen⁴⁾ als Konsequenz dieser Spannung eine ungewöhnlich verzerrte *gauche*-Struktur abgeleitet. Deren Bestätigung durch Röntgenstrukturanalyse gelang bisher nicht⁶⁾.

Als nächste Studienobjekte innerhalb einer größeren Reihe⁷⁾ wählten wir die Titelverbindungen *meso*-2 und DL-2 in der Hoffnung, zusätzlich zur Bestimmung der Thermo-lysekonstanten (Kinetik) und Spannungsenergie (Thermochemie; EFF-Rechnungen) auch experimentelle Strukturdaten durch Röntgenanalyse zu erhalten. Die Frage, inwieweit sich *meso*- und DL-2 dabei unterscheiden, bot einen zusätzlichen Anreiz und neuen Gesichtspunkt.



Synthese und Konfigurationsbestimmung

Die Darstellung der diastereomeren 3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexane 2 erfolgte durch katalytische Hydrierung der reinen diastereomeren 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexane 3^{7b)}. Letztere wurden aus 2,2-Dimethyl-1-phenylpropanol mit HBr/Zn oder aus 2,2-Dimethyl-1-phenylpropylbromid mit CrSO_4/DMF dargestellt und durch Kristallisation bzw. thermische Äquilibration rein erhalten^{7b)}, worüber in anderem Zusammenhang berichtet wird. Die Hydrierung der reinen Diastereomeren 3 wurde mit 5% Rhodium-Ruthenium-Mischkatalysator (4: 1) auf Kohlepulver bzw. Al_2O_3 als Träger bei 150–250°C und 300 at H_2 -Druck über 36 h durchgeführt. Neben den reinen Ver-

²⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **109**, 1369 (1976).

³⁾ H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).

⁴⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).

⁵⁾ S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2073 (1977).

⁶⁾ Privatmitteilungen von Prof. K. U. Ingold, Ottawa, und Prof. H.-G. v. Schnering, Stuttgart.

⁷⁾ ^{7a)} Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975. — ^{7b)} Dissertation G. Hellmann, Univ. Freiburg 1977.

bindungen **2** wurde dabei auch das Spaltprodukt Neopentylcyclohexan und nur partiell hydriertes 3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (**4**) gebildet, das im Falle des *meso*-Diastereomeren rein isoliert werden konnte.

Die Konstitution der Verbindungen **2** wurde durch Analysen, ^1H - und ^{13}C -NMR-sowie Massenspektren gesichert. Dabei zeigte sich wieder⁴⁾, daß die beobachteten und die nach der Gleichung von *Lindeman* und *Adams* berechneten⁸⁾ Signallagen in den ^{13}C -NMR-Spektren stark voneinander abweichen (s. Tab. 1), und zwar besonders stark für die zentralen Methin-C-Atome.

Tab. 1. Beobachtete (CDCl_3) und nach *Lindeman* und *Adams*⁸⁾ berechnete Signallagen der ^{13}C -NMR-Spektren von *meso*- und DL-**2** $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{CH}}-]_2$ in δ (ppm) gegen TMS

	$\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{C}_{\text{quart.}}$	CH_3
<i>meso</i> - 2	54.84	36.27	32.70
DL- 2	54.27	36.80	31.29
berechnet ⁸⁾	45.95	34.45	28.26

Die Konfiguration von *meso*- und DL-**2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt (s.u.). Die bereits früher in den ^1H -NMR-Spektren festgestellte Hochfeldverschiebung der Protonensignale der Alkyl-Seitenketten von *meso*-diastereomeren 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen im Vergleich zu denen ihrer DL-Diastereomeren⁹⁾ wurde auch bei *meso*- und DL-**3** festgestellt [CH_3 (τ gegen TMS in CCl_4) *meso*: 9.45; DL: 9.08]^{7b)}. Dieser Effekt erwies sich in einer Reihe von 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen als sicheres Kriterium zur Untersuchung von *meso*- und DL-Diastereomeren^{7b)}. Außerdem unterschieden sich die Aromatenregionen der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Teilspektren von *meso*- und DL-1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen^{7b)} charakteristisch, so daß auch *meso*- und DL-**3** eindeutig zu unterscheiden waren. Sie ließen sich zur Reinheitskontrolle auch durch GC trennen.

Daß bei der Hydrierung der Diastereomeren **3** die Konfiguration erhalten bleibt – dies ist wegen der Möglichkeit der Dissoziation von **3** in Radikale und deren Rekombination während der Hydrierung a priori nicht selbstverständlich^{7b)} –, wurde außer durch die Röntgenstrukturanalyse auch durch die ^{13}C -NMR-Spektren von *meso*- und DL-**2** belegt, die sich vor allem in den Signalen der β -ständigen C-Atome der Cyclohexylreste unterscheiden [δ in ppm gegen TMS: *meso*-**2**: 34.58 und 33.99; DL-**2**: 38.32 und 32.14].

Eine Trennung durch Gaschromatographie gelang nicht.

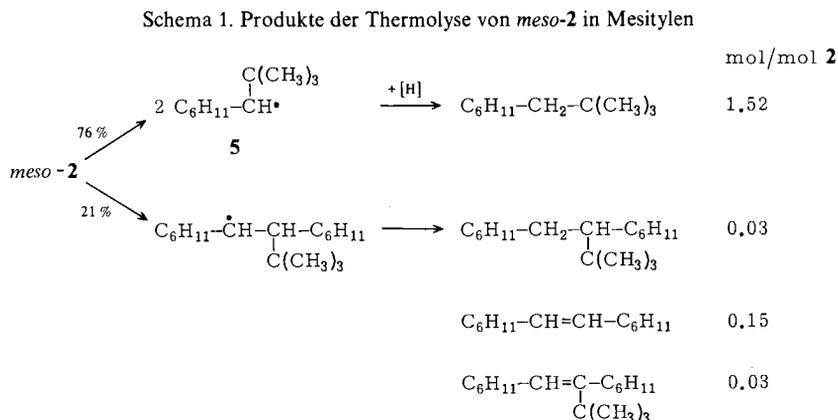
Thermische Stabilität und Spannung

Zur Prüfung der thermischen Stabilität wurde *meso*-**2** 2 h in Mesitylen auf 300°C erhitzt. Die Produkte wurden durch GC-MS-Analyse bzw. Retentionszeitvergleich iden-

⁸⁾ L. P. *Lindeman* und J. Q. *Adams*, *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971). Bei der Berechnung wurde der Cyclohexyl-Ring als 4-Heptyl-Rest angenähert. Die Verlässlichkeit dieser Näherung wurde an einigen monoalkylierten Cyclohexanen getestet: danach liegt der Rechenwert für den zum Ring α -ständigen Kohlenstoff um ca. 3 ppm zu hoch.

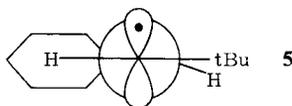
⁹⁾ M. *Minabe*, M. *Yoshida*, M. *Fujimoto* und K. *Suzuki*, *J. Org. Chem.* **41**, 1935 (1976); A. A. *Bothner-By* und C. *Naar-Colin*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 743 (1962).

tifiziert und durch GC quantitativ bestimmt. Das Ergebnis und dessen Deutung enthält das Schema 1.



Außerdem entstanden 0,7–0,8 mol Bimesityl pro mol 2. In Tetralin als Solvens wurde innerhalb der Fehlergrenze ein entsprechendes Ergebnis erhalten.

Es fällt auf, daß unter den Zerfallsprodukten das aus der Disproportionierung des 1-Cyclohexyl-2,2-dimethylpropyl-Radikals 5 erwartete Olefin fehlt. Vermutlich ist die Disproportionierung dieses Radikals behindert, weil sich das β -H-Atom nicht parallel zum radikalischen p-Orbital einstellt, sondern die für Konformation 5 angegebene Lage einnimmt¹⁰⁾.



Der bei weitem überwiegende Zerfallsweg von 2 ist demnach die primäre Spaltung der zentralen C–C-Bindung, wie erwartet; die Abspaltung von *tert*-Butylradikalen aus 2 wird nur zu ca. 20% als Nebenreaktion festgestellt. In den Massenspektren der Diastereomeren 2 bildet jeweils das *tert*-Butylkation den Basis-Peak, und es finden sich nur weniger als 20% Fragmentintensität zwischen dem Molpeak und dem M/2-Peak. Zur quantitativen Bestimmung der thermischen Stabilität wurde die Kinetik der Thermolyse in Tetralin durch quantitative GC-Analyse von 2 in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

meso- und DL-2 zerfallen demnach bereits bei 285°C bzw. bei ca. 330°C mit $t_{1/2} = 1$ h und sind damit beachtlich stabiler als Tetra-*tert*-butylethan (**1**)⁴⁾ ($t_{1/2} = 1$ h bei 141°C; ΔG^\ddagger (300°C) = 29,6 kcal/mol; $\Delta H^\ddagger = 36,4$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = 11,8$ e.u.). Das Verhältnis der Zerfallskonstanten ist $(k_{meso}/k_{DL})^{300^\circ\text{C}} = 37$. Da aus *meso*-2 und DL-2 bei der Thermo-

¹⁰⁾ G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2441 (1974); K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. **1973**, 3411; D. Griller, S. Icli, C. Thankachan und T. T. Tidwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 913.

Tab. 2. Kinetik der Thermolyse von *meso*- und DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (2) in Tetralin

2	T [°C]	$10^4 k_1 \pm \sigma$ [s ⁻¹]	ΔG^* (300°C) [kcal/mol]	$\Delta H^* \pm \sigma$ [kcal/mol]	$\Delta S^* \pm \sigma$ [e. u.]
<i>meso</i>	256.1	0.139 ± 0.003			
	256.1	0.136 ± 0.005			
	259.6	0.185 ± 0.003			
	278.8	1.10 ± 0.009			
	286.5	2.14 ± 0.05	42.6	53.4 ± 0.5	18.9 ± 0.8 ^{a)}
	296.2	4.99 ± 0.05			
	298.7	6.13 ± 0.14			
	304.9	11.4 ± 0.2			
	300.0	6.9 ^{d)}			
DL	299.4	0.177 ± 0.005 ^{b)}	46.7	55.5 ^{c)}	^{e)}
	300.0	0.18 ^{d)}			

^{a)} Korrelationskoeffizient der Eyring-Auftragung $r = -0.9998$.

^{b)} Korrelationskoeffizient $r = 0.998$.

^{c)} Unter der Annahme von $\Delta S^* = 15$ e. u. Dieser Wert wurde innerhalb der Fehlergrenze bei einer großen Reihe von Thermolysen tetrasubstituierter Ethane bestimmt ^{7b)}.

^{d)} Extrapoliert^{c)}.

lyse die gleichen Radikale 5 entstehen, muß man annehmen, daß der Unterschied in der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse durch einen Unterschied von 6–7 kcal/mol Spannung ¹¹⁾ im Grundzustand verursacht ist. Dies ist ein ungewöhnlich hoher Wert, der durch strukturelle Besonderheiten verursacht sein muß (s. u.).

Für *meso*-2 wurde die Spannungsenergie thermochemisch zu 41.4 ± 5 kcal/mol ermittelt. Aus Berechnungen mit dem Allinger-Kraftfeld ^{4,12)} bzw. dem Engler-Schleyer-Kraftfeld ^{4,13)} unter Verwendung der „base-values“ nach Lit. ¹⁴⁾ ergibt sich für *meso*-2 33.6 bzw. 38.5 kcal/mol und für DL-2 28.1 bzw. 32.7 kcal/mol Spannungsenergie (Tab. 3). Der errechnete Unterschied im Energie-Inhalt der Diastereomeren von 5.5 bzw. 5.9 kcal/mol stimmt mit dem aus der Kinetik abgeleiteten dabei noch besser überein als der berechnete Absolutwert der Spannungsenergie mit der thermochemisch ermittelten. Berücksichtigt man, daß die beiden Kraftfelder nicht für derartig hochgespannte Verbindungen parametrisiert wurden, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere für das Engler-Schleyer-Kraftfeld, als unerwartet gut zu bezeichnen (s. a. Fußnote ^{a)} zu Tab. 3).

Die kinetischen und thermochemischen Daten gestatten nun zusammen mit der Standardbindungsdissoziationsenergie D° ($C_1 - C_1$) ¹⁵⁾ zwischen zwei *tert*-C-Atomen in

¹¹⁾ Nach Abb. 1 gilt $\Delta E_{Sp} = \Delta H_{Diss}^* + \Delta E_{Sp}^*$; da nach Lit. ¹⁾ $\Delta E_{Sp}^* \approx 40/100 \Delta E_{Sp}$ ist, errechnet sich $\Delta E_{Sp} = 4.1 + 2.7 = 6.8$ kcal/mol.

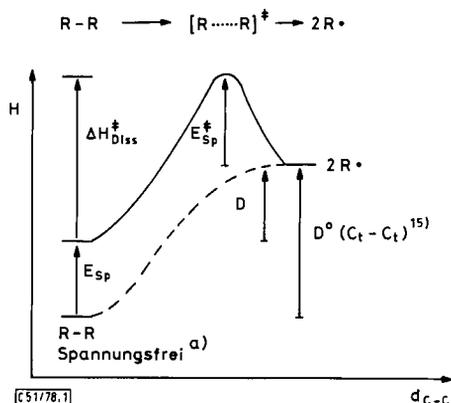
¹²⁾ M. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).

¹³⁾ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

¹⁴⁾ D. F. DeTar und C. J. Tenpas, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4567 (1976).

¹⁵⁾ W. Tsang, J. Chem. Phys. **43**, 352 (1965), bestimmte die Aktivierungsenergie E_a der Dissoziation der zentralen $C_1 - C_1$ -Bindung von 2,3-Dimethylbutan und damit D zu 76.0 kcal/mol. Berücksichtigt man 2.0 kcal/mol Spannungsenergie in 2,3-Dimethylbutan ¹⁴⁾, so ergibt sich D° ($C_1 - C_1$) = 78.0 kcal/mol. K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta **56**, 1516, 1537 (1973), zitieren die Bindungsdissoziationsenergie D der zentralen Bindung in 2,3-Dimethylbutan andererseits zu 78.2 kcal/mol.

einem ungespannten Molekül die Beschreibung der Reaktionskoordinate (s. Abb. 1), wenn man annimmt, daß die Radikale **5** spannungsfrei sind.



a) Definiert nach Schleyer „single conformation“¹⁶⁾.

Abb. 1. Reaktionskoordinate der Thermolyse von *meso*-2

Für *meso*-2 errechnet sich aus der Spannungsenergie $E_{Sp} = 41$ kcal/mol und der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{Diss}^\ddagger = 53$ kcal/mol unter Verwendung von $D^\circ (C_t - C_t) = 78.0$ kcal/mol¹⁵⁾ für den Übergangszustand der Thermolyse eine Restspannung E_{Sp}^\ddagger von ca. 16 kcal/mol. Daraus folgt, daß die Dimerisierung von zwei 1-Cyclohexyl-2,2-dimethylpropyl-Radikalen **5** mit einer Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger \approx 16$ kcal/mol verlaufen muß. Falls im Radikal **5** noch Restspannung verbleibt, verringert sich dieser Wert entsprechend. Diese Aktivierungsbarriere ist geringer als die von Ingold mit mindestens 22 kcal/mol abgeschätzte Aktivierungsenthalpie der Rekombination von zwei Di-*tert*-butylmethyl-Radikalen⁴⁾.

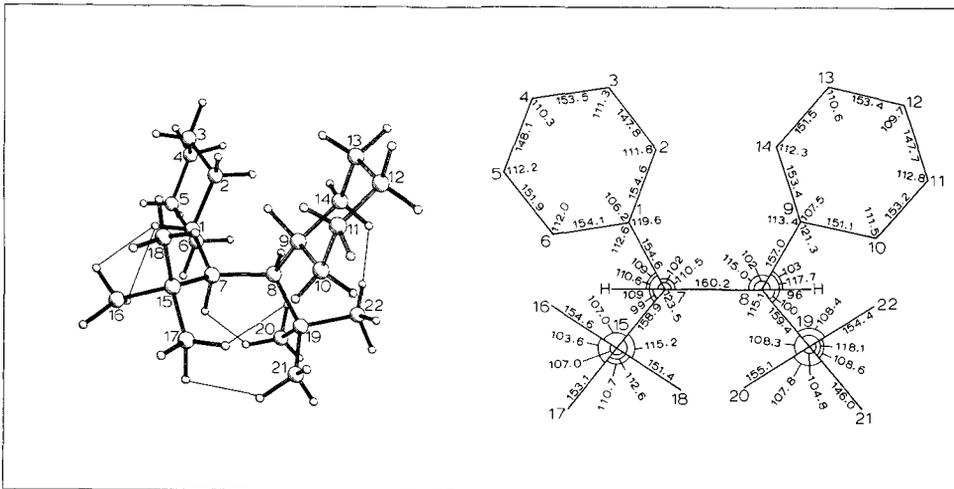
Die Bindungsdissociationsenergie D für die zentrale Bindung von *meso*-2 ergibt sich damit zu 37 kcal/mol. Nach unserer Kenntnis besitzt nur **1** unter allen bekannten offenkettigen rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine geringere C–C-Bindungsenergie.

Struktur

Die kinetischen und thermochemischen Ergebnisse regten zu einer exakten Strukturuntersuchung aus mehreren Gründen an. Einmal ist von Interesse zu erfahren, welchen Einfluß die festgestellte hohe Grundzustandsspannung auf Bindungslängen und -winkel hat. Zum andern kann nur bei genauer Kenntnis der konformativen Unterschiede von *meso*-2 und DL-2 der Unterschied an Spannungsenergie in den beiden Diastereomeren gedeutet werden. Schließlich sollte der Vergleich der röntgenographisch bestimmten Strukturdaten mit den durch EFF-Rechnungen berechneten für die Beurteilung der Qualität dieser Rechenmethode aufschlußreich sein.

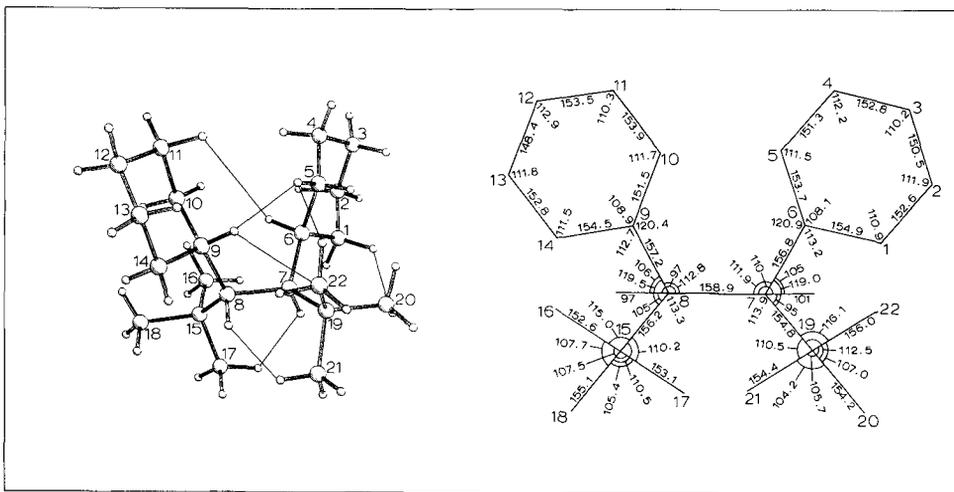
¹⁶⁾ P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).

Die Strukturen von *meso*- und *DL*-2 wurden röntgenographisch mit direkten Methoden¹⁷⁾ bestimmt und bis zu *R*-Faktoren von 0.062 und 0.077 verfeinert. Die Molekülbilder der beiden Diastereomeren mit Bindungslängen und -winkeln finden sich in Abb. 2 und 3¹⁸⁾, die für die Diskussion wichtigen Strukturdaten in Tab. 4 und 5.



C5178.2

Abb. 2. Darstellung der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur mit Bindungslängen und -winkeln von *meso*-2 (Numerierung wie in der Liste der Strukturparameter; Standardabweichungen $\sigma_{CC} = 0.6$ pm, $\sigma_{CH} = 4$ pm, $\sigma_{CCC} = 0.4^\circ$, $\sigma_{CCH} = 2^\circ$)



C5178.3

Abb. 3. Darstellung der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur mit Bindungslängen und -winkeln von *DL*-2 (Numerierung wie in der Liste der Strukturparameter; Standardabweichungen wie in Abb. 2)

¹⁷⁾ G. Sheldrick, SHELX-76, ein röntgenographisches Rechenprogramm, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ S. D. Motherwell, PLUTO, ein Zeichenprogramm für Molekülstrukturen, Privatmitteilung 1976.

Die EFF-Rechnungen wurden mit den Kraftfeldern nach *Allinger*¹²⁾ und *Engler-Schleyer*¹³⁾ durchgeführt (s. a. Fußnote^{a)} zu Tab. 3). Durch vollständige Relaxation mit dem „pattern search“-Verfahren^{4, 19)} wurde das nächstgelegene Minimum der Energiefläche gesucht und dabei darauf geachtet, keine Symmetrie-Restriktionen²⁰⁾ einzuführen.

Symmetrisch tetrasubstituierte Ethane ($R^1R^2CH-CHR^1R^2$) können in der *meso*-Form in zwei und als *DL*-Diastereomeres in drei Haupt-Konformationen vorliegen (Abb. 4). Ecliptische und nicht alternierende Strukturen²¹⁾ sind hierbei nicht berücksichtigt.

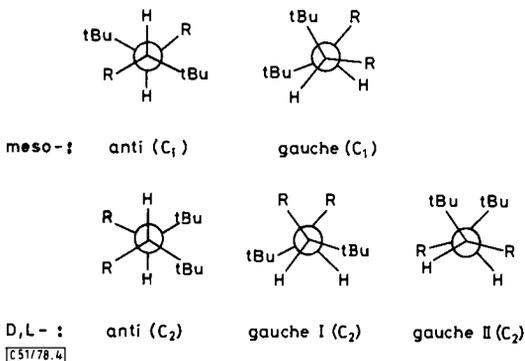


Abb. 4. Die fünf alternierenden²¹⁾ Konfigurations- und Konformationsisomeren der 1,2-Dialkyl-1,2-di-*tert*-butylethane

Offensichtlich ist in *tert*-butyl-substituierten Ethanen mit zwei vic. Alkylgruppen mittlerer Größe (wie **2**) eines der *DL-gauche*-Konformeren (Abb. 4 *gauche* II) gegenüber dem anderen energetisch benachteiligt^{22a)}; denn die großen *tert*-Butylgruppen stehen in dem erstenen *gauche*, in dem letzteren aber fast *anti* zueinander. Um Rechenzeit zu sparen, wurde deshalb auf die Berechnung der *gauche* II-Konformation bei **2** verzichtet. An den vier übrigen Strukturen von **2** wurden die Berechnungen mit äquatorial-substituierten Cyclohexanringen in der Sesselkonformation, mit verlängerter zentraler Ethan-C-C-Bindung (1.65 Å) und gedehnten C_t-C_q - und C_t-C_c -Bindungen (1.60 Å)⁴⁾ begonnen^{22b)}.

Erstaunlicherweise wurde dabei unabhängig von der Ausgangskonformation für jedes Diastereomere nur eine, und zwar die *gauche*- bzw. *gauche* I-Struktur erreicht (*DL-2a* bzw. *meso-2b*, Tab. 3 und 4). Diese entsprechen auch den Röntgenstrukturanalysen (s. u.). Dicyclohexyl-di-*tert*-butylethan (**2**) verhält sich also sehr ähnlich wie das hochgespannte Tetra-*tert*-butylethan (**1**) (Abb. 4, R = tBu)⁴⁾.

Es können aber nicht nur die hohen Absolutwerte der Spannungsenergie in **1** und **2** die Ursache für die Bevorzugung der *gauche*- vor der *anti*-Konformation sein. Denn auch beim 2,3-Di-*tert*-

¹⁹⁾ J. D. Andose und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2168 (1974).

²⁰⁾ S. z. B. O. Ermer, Struct. Bonding (Berlin) **27**, 161 (1976).

²¹⁾ W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3149 (1978).

²²⁾ ^{22a)} Nach EFF-Rechnungen²⁴⁾ enthält *DL-3* (s. Abb. 4, R = C₆H₅) in der Konformation *gauche* II 12.2 kcal/mol mehr Spannungsenergie als in *gauche* I. — ^{22b)} Indices s. Fußnote^{a)} zu Tab. 5.

Tab. 3. Bildungsenthalpie und Spannungsenergie der Konformeren von *meso*- und DL-3,4-Di-cyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (**2**) [kcal/mol]^{a)}

		exp. ^{d)}	ΔH_f (gas) ES ^{e)}	A ^{f)}	exp.	E_{sp} ^{b)} ES ^{e)}	A ^{f)}	$\Delta G^{*c)}$ (300 °C)
<i>meso</i> (<i>gauche</i>)	2b	-79.4	-82.32	-87.22	41.4	38.52	33.62	42.6
(<i>anti</i>)	2c	—	-71.43	-77.18	—	49.41	43.66	—
Δ	^{g)}	—	10.89	10.04	—	10.89	10.04	—
DL (<i>gauche</i>)	2a	—	-88.16	-92.75	—	32.68	28.09	46.7
(<i>anti</i>)	2d	—	-66.79	-66.46	—	54.05	54.38	—
Δ	^{g)}	—	21.37	26.29	—	21.37	26.29	—
<i>meso</i> (2b) - DL (2a) ^{h)}		—	5.84	5.53	—	5.84	5.53	4.1

^{a)} Berechnungen mit dem Kraftfeld MM2 nach Allinger^{23a)} ergaben in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ES-Kraftfeldes¹³⁾ ΔH_f (*meso*-**2b**) = -83.52 und ΔH_f (DL-**2a**) = -89.77 kcal/mol. Das Kraftfeld nach White^{23b)} lieferte deutlich kleinere Bildungsenthalpien: (*meso*-**2b**) = -91.98 und (DL-**2a**) = -97.07 kcal/mol.

^{b)} $E_{sp} = \Delta H_f - \Sigma$ Inkremente (spannungsfrei); verwendet wurden die „single conformation increments“¹⁴⁾.

^{c)} Bei der Thermolyse; s. Tab. 1.

^{d)} Aus der Verbrennungsenthalpie (± 5 kcal/mol).

^{e)} Kraftfeld nach Engler-Schleyer¹³⁾, Basis-Werte nach Lit.¹⁴⁾.

^{f)} Kraftfeld nach Allinger¹²⁾, Basis-Werte nach Lit.¹⁴⁾.

^{g)} $\Delta = \Delta H_f(\textit{anti}) - \Delta H_f(\textit{gauche}) = E_{sp}(\textit{anti}) - E_{sp}(\textit{gauche})$, Energiedifferenzen der Konformeren gleicher Konfiguration.

^{h)} Energiedifferenz der Diastereomeren in ihrer Vorzugskonformation (*gauche*).

Tab. 4. Torsionswinkel $\Delta\theta$ der *gauche*- und *anti*-Konformeren von *meso*-**2** und DL-**2** [grad]

		Punkt- gruppe	α	β	γ	δ	ϵ	φ
2a	exp. ^{a)}	C ₁	80	-26	86	-53	87	-30
	ES-EFF ^{b)}	C ₂	86	-20	87	-60	= γ	= β
	A-EFF ^{b)}	C ₂	87	-18	88	-60	= γ	= β
2b	exp. ^{a)}	C ₁	96	-12	98	-44	90	-21
	ES-EFF ^{b)}	C ₁	93	-7	99	-56	88	-17
	A-EFF ^{b)}	C ₁	95	-5	99	-58	89	-15
2c ^{c)}	ES-EFF ^{b)}	C ₁	-68	41	-71	= $-\alpha$	= $-\beta$	= $-\gamma$
	A-EFF ^{b)}	C ₁	-71	38	-71	= $-\alpha$	= $-\beta$	= $-\gamma$
2d ^{c)}	ES-EFF ^{b)}	C ₂	-77	25	= α	65	-49	= δ
	A-EFF ^{b)}	C ₂	-74	31	= α	69	-42	= δ

^{a)} Struktur im Kristall; Standardabweichungen $\sigma = 1^\circ$.

^{b)} Berechnung mit Engler-Schleyer-(ES)¹³⁾ bzw. Allinger(A)¹²⁾-Kraftfeld.

^{c)} Kein echtes Minimum, $\Delta\theta$ HC₁C₁H = 180° fixiert.

²³⁾ ^{23a)} N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). — ^{23b)} D. N. J. White und M. J. Bovill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 1610.

butylbutan (Abb. 4, R = CH₃) mit nur 10.5 (DL) bzw. 17.7 (*meso*) kcal/mol Spannungsenergie in den Vorzugskonformationen liegen beide Diastereomeren nach EFF-Berechnungen in den entsprechenden *gauche*-Konformationen vor^{24,25}.

Die Hauptursache für dieses Phänomen liegt wohl darin, daß bereits durch die geminale Wechselwirkung einer *tert*-Butylgruppe mit einem relativ kleinen Alkylrest eine energetisch vergleichsweise billige Aufweitung des C_q–C_t–C_{Alkyl}-Bindungswinkels^{22b)} erfolgt²⁶⁾. Diese wirkt sich bei der Verknüpfung der beiden Molekelhälften konformationsbestimmend²⁷⁾ aus. Sie verkleinert in den *anti*-Konformeren die Torsionswinkel β und ϵ (s. Tab. 4) zwischen den Alkylgruppen und erhöht damit die Abstoßung der vicinalen *skew*-ständigen Gruppen. Besonders empfindlich sollte sich dabei die Spannung der DL-*anti*-Konformation wegen der zwei *skew*-ständigen *tert*-Butyl-Reste erhöhen (vgl. Lit.²⁵⁾).

Abb. 2 und 3 zeigen, daß auch in den Konformationen DL-**2a** und *meso*-**2b** starke nicht-bindende Wechselwirkungen auftreten. In *meso*-**2b** ist der nächste H \cdots H-Abstand zwischen zwei *tert*-Butylgruppen 202 pm (Standardabweichungen für alle H \cdots H-Abstände: σ = 8 pm), zwischen *tert*-Butylgruppen und gem. Cyclohexylrest 209 pm (H 11 \cdots H 163 in Abb. 3) und zwischen vic. *tert*-Butyl- und Cyclohexylresten 202 bzw. 185 pm (H 101 \cdots H 171 bzw. H 71 \cdots H 202). In Abb. 3 für DL-**1a** finden sich H \cdots H-Abstände zwischen gem. *tert*-Butyl- und Cyclohexylgruppen von 210 pm (H 51 \cdots H 223) und 213 pm (H 11 \cdots H 202) und zwischen vic. Cyclohexylresten von 187 pm (H 8 \cdots H 213) bzw. 209 pm (H 7 \cdots H 171). Auch die *tert*-H-Atome an den Ethan-C-Atomen sind nur 187 pm (H 8 \cdots H 213) bzw. 209 pm (H 7 \cdots H 171) von den H-Atomen der β -ständigen *tert*-Butylgruppen entfernt. Aus den EFF-Berechnungen ergeben sich deutlich größere Abstände zwischen den genannten H-Atomen. Die jeweils kürzesten H \cdots H-Abstände betragen mit dem Engler-Schleyer¹³⁾⁻ bzw. Allinger¹²⁾⁻Kraftfeld in *meso*-**2b** 209 bzw. 222 pm und in DL-**2a** 210 bzw. 223 pm.

Die Unterschiede zwischen der Kristallstruktur und dem Rechenresultat sind möglicherweise auf Packungskräfte zurückzuführen (s. u.).

Um diese Vorstellung zu prüfen, unternahmen wir Rechnungen unter Anwendung von Restriktionen. Wir fixierten die Methin-H-Atome in *trans*-Anordnung, ließen alle anderen Atome frei beweglich und erlaubten den vier fixierten Atomen nur Bewegungen ohne Abweichung vom Torsionswinkel $\Delta\theta\text{HC}_t\text{C}_t\text{H} = 180^\circ$. Dabei ergaben sich die *anti*-Konformeren *meso*-**2c** und DL-**2d** (Tab. 3 und Tab. 4). Wie vorausszusehen, unterscheiden sich bei der DL-Form die *gauche*- und *anti*-Konformeren **2a** und **2d** stärker in ihrer Energie $\Delta E = (21.37, 26.29)$ kcal/mol²⁸⁾ als bei der *meso*-Form $\Delta E = (10.89, 10.04)$ kcal/

²⁴⁾ H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, unveröffentlichte Ergebnisse. Das Allinger-Kraftfeld¹²⁾ wurde mit den Phenyl-Parametern von Mislow¹⁹⁾ ergänzt.

²⁵⁾ Beim *meso*-2,3-Di-*tert*-butylbutan besitzt das *anti*-Konformere 4.4 kcal/mol mehr Spannungsenergie; für die DL-Form existiert für das *anti*-Konformere kein Minimum auf der Energiehyperfläche; Berechnungen²⁴⁾ mit dem Allinger-Kraftfeld¹²⁾.

²⁶⁾ Im Neopentyl-cyclohexan beträgt der C₆H₁₁–CH₂–*t*Bu-Winkel 119.2°, der Ph–CH₂–*t*Bu-Winkel im Neopentylbenzol dagegen nur 116.7°; Berechnungen mit dem Allinger- bzw. Allinger-Mislow-Kraftfeld²⁴⁾. Zur Wechselwirkung geminaler *tert*-Butyl-Gruppen vgl. z. B. L. S. Bartell und W. E. Bradford, J. Mol. Struct. **37**, 113 (1977).

²⁷⁾ N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminsky und F. A. Van-Cattledge, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1199 (1968).

²⁸⁾ Hier und im folgenden werden, falls verfügbar, zuerst die experimentellen Daten (röntgenographisch bzw. durch Thermolyse bestimmt) und dann in Klammern die mit dem Engler-Schleyer¹³⁾⁻ und die mit dem Allinger¹²⁾⁻Kraftfeld errechneten Daten genannt.

mol. Nachdem die Restriktion bezüglich der Torsion aufgehoben wurde, drehten sich bei der weiteren rechnerischen Minimierung die Molekelhälften gegeneinander in die bereits erwähnten *gauche*-Konformationen. Die Strukturen **2c** und **2d** sind also sicher keine echten Minima.

Die Kenntnis der Vorzugskonformationen *meso-2b* und DL-**2a** der Diastereomeren von **2** liefert nun eine anschauliche Erklärung für ihre unterschiedliche thermische Stabilität. In dem um 6–7 (5.84, 5.53) kcal/mol energiereicheren *meso-2b* ergibt sich eine starke Repulsion der beiden *skew*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen, erkennbar an einem besonders großen Torsionswinkel $\gamma = 98^\circ$ (99° , 99°). Dagegen sind die *tert*-Butyl-Gruppen in DL-**2a** wesentlich weiter voneinander entfernt. Es ergaben sich hier nur *skew*-Wechselwirkungen zwischen einer *tert*-Butyl- und einer Cyclohexylgruppe $\gamma = 86^\circ$, $\varepsilon = 87^\circ$ ($\gamma = \varepsilon = 87^\circ$, $\gamma = \varepsilon = 88^\circ$) und zwischen zwei Cyclohexylgruppen zu $\delta = -53^\circ$ (-60° , -60°). Im höher gespannten *meso-2b* weichen die Alkylgruppen stärker in die durch die Methin-H-Atome gebildeten Lücken aus: $\beta = -12^\circ$ (-7° , -5°) und $\varphi = -21^\circ$ (-17° , -15°). Die entsprechenden Torsionswinkel im stabileren DL-**2a** sind dagegen dem Betrag nach größer: $\beta = -26^\circ$, $\varphi = -30^\circ$ ($\beta = \varphi = -20^\circ$, $\beta = \varphi = -18^\circ$).

Im Tetra-*tert*-butylethan (**1**) bewirken die drei *skew*-artigen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen eine stärkere Verdrillung im gleichen Sinne $\Delta\theta_{C_4C_1C_1H} = (0.5, 4)^\circ$ und führen damit sogar zu einer nicht alternierenden Struktur²¹). **2a** und **2b** gehören dagegen eindeutig noch zu den normalen alternierenden Ethanen.

Der höhere sterische Druck in *meso-2b* gegenüber DL-**2a** manifestiert sich auch in längeren CC-Bindungen (s. Tab. 5) an den *tert*-Butylgruppen und zwischen den zentralen Ethan-C-Atomen.

Vergleich der experimentellen mit den errechneten Strukturdaten

Da alle verfügbaren Kraftfelder an wenig gespannten Molekülen parametrisiert wurden, ist zur Beurteilung der Energie- und Strukturberechnungen hochgespannter Verbindungen die Kontrolle durch das Experiment unerlässlich. Da hierfür bisher nur zu wenige und nicht genügend präzise experimentell bestimmte Bildungsenthalpien bekannt sind – Messungen für **2–4** sind in Vorbereitung –, bleiben zum Vergleich nur die Strukturdaten. Röntgenographisch ermittelte eignen sich hierfür nur, wenn Packungseffekte im Kristall die Molekülstruktur nicht wesentlich beeinflussen.

Die Abweichung der Struktur von DL-**2** im Kristall von der C_2 -Symmetrie (vgl. Abb. 3 und Tab. 5) zeigt unmittelbar die Größe der Kristallkräfte. Im Bereich der zentralen Bindung weisen nur die CCH-Bindungswinkel mit 13° eine große Abweichung auf, die aber wegen der großen Standardabweichung dieser Parameter kaum signifikant ist. Auch in den Kohlenstoffgerüsten der leichter deformierbaren Cyclohexyl-Ringe und der *tert*-Butylgruppen sind nur Differenzen bis zu 4 Standardabweichungen σ zu beobachten. Die Packungseffekte liegen danach noch im Bereich der Fehler der Strukturbestimmung.

Der Vergleich der errechneten Struktur mit der Kristallstruktur widerlegt demnach die zunächst zu erhebenden Vorbehalte gegen die Verlässlichkeit von EFF-Rechnungen an hochgespannten Ethanen. Es konnte nicht nur die Vorzugskonformation (Tab. 3) und die konformative Anordnung (Tab. 4) recht genau ermittelt werden, sondern auch die strukturellen Einzelheiten, wie z. B. die unterschiedliche sterische Beanspruchung der

beiden *tert*-Butylgruppen in **2b** (s. Tab. 5), wurden mit hoher Verlässlichkeit vorausgesagt.

Schließlich lassen sich aus den NMR-Spektren Aussagen über die Vorzugskonformationen der Diastereomeren **2** in Lösung erhalten, die auf dem wohlbekannten Zusammenhang zwischen vicinaler Kopplungskonstante [hier J (7-H, 8-H)] und Torsionswinkel beruhen²⁹⁾. Diese Kopplungskonstante ist zwar grundsätzlich aus ¹³C-Satelliten im Protonenspektrum zugänglich, kann jedoch bei **2** wegen starker Signal-Überlappung nicht beobachtet werden. Eine einfach zugängliche Aussage über Vorliegen einer großen (ca. 10 Hz, typisch für *anti*-ständige Protonen) oder einer kleinen (ca. 3 Hz, für *gauche*-ständige H) vicinalen Kopplungskonstante erlaubt das off-resonance-entkoppelte ¹³C-

Tab. 5. Strukturdaten^{a)} der Vorzugskonformerer von *meso*-**2**, DL-**2** im Kristall (Röntgenstrukturanalyse) und in der Gasphase (EFF-Rechnungen)^{b)}

Punktgruppe:	2a DL (<i>gauche</i>)			2b <i>meso</i> (<i>gauche</i>)			
	C ₁ exp. ^{d)}	ES ^{e)}	A ^{f)}	C ₁ exp. ^{d)}	ES ^{e)}	C ₁	A ^{f)}
C _t -C _t	158.9	157.4	156.6	160.2	157.9		157.8
C _t -C _q ^a	—	—	—	158.9	157.6		157.6
C _t -C _q ^g	156.2/ 154.8	154.5	154.9	159.4	157.7		157.5
C _t -C _c ^a	157.2/ 156.8	156.3	156.4	157.0	156.5		156.4
C _t -C _c ^g	—	—	—	154.6	156.7		156.3
∠ C _q ^a -C _t -C _c ^g	—	—	—	110.6	112.4		113.6
∠ C _q ^g -C _t -C _c ^a	119.5/ 119.0	120.2	119.9	117.7	120.5		120.0
∠ C _t -C _t -C _q ^a	—	—	—	123.5	124.9		125.5
∠ C _t -C _t -C _q ^g	113.3/ 113.9	116.8	117.4	115.1	119.4		120.7
∠ C _t -C _t -C _c ^a	112.8/ 111.9	113.9	114.6	115.0	114.9		115.1
∠ C _t -C _t -C _c ^g	—	—	—	110.5	113.6		113.1
∠ C _t -C _t -H	97/ 110	102.6	102.4	102/ 102	98.5/ 101.5		98.3/ 100.3
Δ∠ C _t -C _t -C _c ^a -CH ₂	{ 136/ -135 94/ 95	-131	-131	-131	-127		-126
Δ∠ C _t -C _t -C _c ^g -CH ₂	{ — — —	—	—	83 -43	83 -48		78 -54

^{a)} Bindungslängen in pm, Bindungswinkel (\angle) und Torsionswinkel ($\Delta\angle$) in grad; Indices: q = quartär, t = tertiär, c = α -C-Atom im Cyclohexyl-Ring, a = *anti* und g = *gauche* kennzeichnen die Anordnung der C_t-C_q- bzw. C_t-C_c-Bindung in den *gauche*-Konformerer bezüglich der C_t-H-Bindung (s. Tab. 4): *anti*: R², R³, *gauche*: R¹, R⁴.

^{b)} Das Kraftfeld MM2^{23a)} liefert ähnliche Strukturdaten wie das Kraftfeld nach Lit.¹³⁾.

^{c)} Symmetrie-äquivalente Strukturdaten unterscheiden sich um weniger als 0.001 Å, 0.2° (Bindungswinkel) bzw. 0.4° (Torsionswinkel).

^{d)} Standardabweichungen: $\sigma_{CC} = 0.6$ pm, $\sigma_{CCC} = 0.5^\circ$, $\sigma_{CCH} = 2^\circ$, $\sigma_{CCC} = 1^\circ$.

^{e)} Kraftfeld nach Lit.¹³⁾.

^{f)} Kraftfeld nach Lit.¹²⁾.

²⁹⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 113, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

Signal von C-7(8). Werden die Entkopplungsbedingungen so gewählt, daß Reduktion der C,H-Kopplungen um einen Faktor von ca. fünf eintritt, erscheint bei großer H,H-Kopplung das ^{13}C -Signal als Multipllett (fünf oder sechs Linien), bei kleiner Kopplung als Dublett³⁰⁾.

Zusätzlich muß gelten, daß weitere H,H-Kopplungen mit 7(8)-H klein sind gegen die chemischen Verschiebungen der koppelnden Protonen. Aus der Struktur des Signals für 7(8)-H im Protonenspektrum läßt sich ableiten, daß diese Bedingung für beide Diastereomeren von **2** erfüllt ist.

Da für beide Diastereomeren von **2** nur ein Dublett für das off-resonance-entkoppelte Signal von C-7(8) auftritt, folgt, daß beide Verbindungen hauptsächlich als *gauche*-Konformere vorliegen.

In den ^{13}C -Spektren beider Diastereomeren treten im Temperaturbereich von $+175^\circ$ bis -60°C nur 9 Signale auf. Für *meso*-**2** folgt daraus direkt, daß die Umwandlung der beiden enantiomeren *gauche*-Konformerer (s. Abb. 4) rasch nach der NMR-Zeitskala erfolgt und damit, im Gegensatz zu **1**, die Rotation um die zentrale C—C-Bindung nicht völlig behindert ist. Wahrscheinlich erfolgt die Racemisierung über das *anti*-Konformere; eine direkte Racemisierung würde erfordern, daß die beiden *tert*-Butyl-Gruppen aneinander vorbei rotieren, was nach der bei **1** beobachteten Rotationsbehinderung unwahrscheinlich ist.

Da jedes Konformere von DL-**2** die für ein Auftreten von nur neun Signalen erforderliche Symmetrie besitzt, kann aus den Spektren keine Aussage über das Ausmaß der Rotationsbehinderung erfolgen. Jedoch dürfte auch in dieser Verbindung die Rotation über das *gauche* II-Konformere (Abb. 4) langsam nach der NMR-Zeitskala erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Bereitstellung von Rechenzeit auf dem Rechner UNIVAC 1108.

Experimenteller Teil

Synthetische Arbeiten

Versuche zur Hydrierung von 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (**3**)

Anlehnend an die Erfahrungen bei der Hydrierung tetraalkylierter Diphenylethane³⁾ wurden Vorversuche zur Druckhydrierung von **3**⁷⁾ unternommen.

Die bereits erprobte Katalysatormischung^{3,7a)} aus Rhodium und Ruthenium (ca. 4 : 1) wurde noch wirksamer durch die Verwendung von Aluminiumoxid als Trägermaterial^{7b, 31)}.

Die Hydrierung von **3** setzte mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit erst bei erhöhten Temperaturen ($>170^\circ\text{C}$) ein. Bei zu hohen Temperaturen entstanden jedoch vorwiegend Spaltprodukte (vorwiegend Neopentylcyclohexan). Als optimale Hydrierungstemperatur zur Darstellung von **2** erwies sich 230°C .

Das teilhydrierte Produkt **4** konnte jedoch besser aus einem Ansatz isoliert werden, der bei $190 (\pm 10)^\circ\text{C}$ hydriert wurde³²⁾.

³⁰⁾ H. Fritz und H. Sauter, J. Mag. Reson. **15**, 177 (1974).

³¹⁾ Hersteller: Fa. Kali-Chemie, Engelhard-Katalysatoren GmbH, Hannover.

³²⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, Chem. Ber. **111**, 3780 (1978), nachstehend.

meso-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*-2): 5.00 g (16.3 mmol) *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (*meso*-3)⁷⁾ in 300 ml Cyclohexan wurden über 0.4 g Rhodium- und 0.1 g Ruthenium-Katalysator (je 5% auf Aluminiumoxid³¹⁾) im 0.5-l-Schüttelautoklaven 36 h bei 230 (\pm 10)°C unter 300 at Wasserstoff hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt gaschromatographisch analysiert (1-m-Stahlsäule, Kieselgur mit 15% SE 30, Säulenofen 100–250°C). Es enthielt als Hauptprodukte Neopentylcyclohexan (40–50%), *meso*-3 (ca. 10%), *meso*-4 (10–15%)³²⁾ und *meso*-2 (30–35%). Die Retentionszeiten nahmen in dieser Reihenfolge zu. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus wenig Petrolether umkristallisiert. Das so erhaltene rohe *meso*-2, 1.62 g (31%), wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. 1.31 g (25%), Schmp. 102.5–103°C.

¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.85–2.0 (m, C₆H₁₁), 1.45 (t, J < 1 Hz, CH–tC₄H₉), 1.07 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 54.84 (d, CH–tC₄H₉), 41.94 (db, CH–CH–tC₄H₉), 36.27 (s, C quart.), 34.58 und 33.99 (tb, α -CH₂), 32.70 (q, CH₃), 28.52 und 28.13 (tb, β -CH₂), 26.93 (tb, γ -CH₂). Das Signal des Ethan-Kohlenstoffs (δ = 54.84) ist im off-resonance-Spektrum ein reines Dublett. – MS (70 eV): m/e = 306 (<1%, M⁺), 249 (4%), 193 (18), 179 (3), 167 (7), 165 (7), 153 (33), 139 (7), 125 (6), 123 (3), 111 (11), 109 (8), 98 (8), 97 (100), 95 (8), 83 (42), 81 (7), 71 (27), 70 (18), 69 (13), 67 (9), 57 (99), 55 (29), 43 (8), 41 (20).

DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (*DL*-2): 2.5 g (8.5 mmol) *DL*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan^{7b)} wurden in 150 ml Cyclohexan über 0.2 g Rhodium- und 0.05 g Ruthenium-Katalysator (je 5% auf Al₂O₃) bei 230°C 36 h unter 300 at H₂ geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurde das verbliebene Öl aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 1.92 g (74%) *DL*-2, Schmp. 113–113.5°C.

¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.8–3.3 (m, C₆H₁₁), 1.35 (t, J < 1 H, CH–tC₄H₉), 1.02 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 54.27 (d, CH–tC₄H₉), 41.50 (db, CH–CH–tC₄H₉), 38.32 und 32.14 (tb, α -CH₂), 36.80 (s, C quart.), 31.29 (q, CH₃), 29.15 und 28.45 (tb, β -CH₂), 27.04 (tb, γ -CH₂). Das Signal des Ethan-Kohlenstoffs (δ = 54.27) ist im off-resonance-Spektrum ein reines Dublett. – MS (70 eV): m/e = 249 (3%, M⁺ – 57), 193 (7%), 153 (17), 139 (4), 125 (3), 111 (5), 97 (47), 83 (29), 81 (8), 71 (11), 69 (11), 67 (11), 57 (100), 55 (40), 43 (7), 41 (43).

C₂₂H₄₂ (306.6) Ber. C 86.19 H 13.81

meso-2: Gef. C 86.39 H 13.84

DL-2: Gef. C 86.21 H 13.92

Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Dissoziation von **2** wurde gaschromatographisch an der Abnahme von **2** verfolgt, wie beschrieben²⁾. Zur Ermittlung der Zerfallskonstanten wurden jeweils 7–10 Proben thermolysiert. Die Konzentrationsabnahme von **2** folgte bis über 3 Halbwertszeiten dem Zeitgesetz der 1. Ordnung. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Tab. 2.

Analyse der Zerfallsprodukte

Je 0.2 ml 0.4–0.7 M Lösungen von *meso*-2 in Tetralin oder Mesitylen wurden 2 h bei 300°C (\pm 7 Halbwertszeiten) in Ampullen²⁾ unter N₂ wie bei den kinetischen Messungen thermolysiert. Die Produkte wurden anhand der Massenspektren einer GC-MS-Analyse zugeordnet. Quantitative Messungen der Zerfallsprodukte von *meso*-2 wurden mit n-Nonan als innerem Standard durchgeführt. Die Ausbeuten sind in Schema 1 (S. 3767) angegeben^{7b)}.

EFF-Berechnungen

Die im Hauptteil charakterisierten Ausgangsstrukturen wurden mit STRAIN 65⁴⁾ unter Benutzung der „pattern search“-Methode solange bezüglich der Energie minimiert, bis diese

zwischen zwei Iterationsschritten um weniger als 0.0001 kcal/mol abnahm⁴⁾. Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des Rechenergebnisses war die erreichte Symmetrie, insbesondere weil bewußt mit unsymmetrischen Strukturen begonnen wurde.

Als besonders nützlich erwies sich auch bei den Berechnungen an **2** und **4** die Verwendung von „gedehnten“ Ausgangsstrukturen, wie bereits bei der Berechnung von **1** erprobt⁴⁾.

Auch die Verwendung der Röntgenstrukturdaten von **2a** und **2b** als Ausgangsdaten für Berechnungen führte zu den gleichen Strukturen.

Die Berechnungen wurden mit einem UNIVAC 1108-Rechner ausgeführt. Sie erforderten für **2** je nach Startgeometrie ca. 4 – 8 h Rechenzeit.

Röntgenstrukturanalyse von meso-2¹⁷⁾

Kristalldaten: Farblose orthorhombische Nadeln, Schmp. 99–101°C; C₂₂H₄₂, Molmasse 306.6; Gitterkonstanten: *a* = 1063(1), *b* = 959(1), *c* = 1973(1) pm; *V*_{EZ} = 2010.4 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *D*_{ber.} = 1.01 gcm⁻³, *D*_{exp.} = 1.005 gcm⁻³; Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁.

Tab. 6. Parameter von meso-2 und DL-2; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.

Links: Koordinaten von meso-2; Rechts: Koordinaten von DL-2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.1732(3)	0.9922(3)	0.3095(2)	C 1	0.0567(3)	0.3709(5)	0.9076(2)
C 2	0.2600(3)	1.0248(5)	0.2486(2)	C 2	0.0255(3)	0.2374(7)	0.9461(2)
C 3	0.1874(4)	1.0667(5)	0.1880(2)	C 3	0.1086(4)	0.2292(7)	1.0131(2)
C 4	0.0963(4)	0.9511(5)	0.1459(2)	C 4	0.2423(3)	0.2250(6)	1.0092(2)
C 5	0.0123(4)	0.9122(6)	0.2227(2)	C 5	0.2745(3)	0.3563(5)	0.9708(2)
C 6	0.0853(4)	0.8736(4)	0.2863(2)	C 6	0.1912(2)	0.3618(4)	0.9019(1)
C 7	0.2317(3)	0.9646(3)	0.3800(2)	C 7	0.2197(2)	0.4716(3)	0.8496(1)
C 8	0.3531(3)	0.8664(3)	0.3733(2)	C 8	0.2976(2)	0.3916(3)	0.8059(1)
C 9	0.4491(3)	0.9457(3)	0.3632(2)	C 9	0.4173(2)	0.3151(3)	0.8471(1)
C10	0.5695(3)	0.9708(4)	0.4218(2)	C10	0.4177(3)	0.1492(4)	0.8644(2)
C11	0.6772(4)	1.0689(5)	0.4020(2)	C11	0.5354(3)	0.1046(5)	0.9148(2)
C12	0.7515(4)	1.0166(5)	0.3441(2)	C12	0.6484(3)	0.1453(6)	0.8898(2)
C13	0.6642(4)	0.9880(5)	0.2837(2)	C13	0.6492(3)	0.3056(6)	0.8695(2)
C14	0.5994(4)	0.8893(4)	0.3040(2)	C14	0.5308(3)	0.3489(5)	0.8206(2)
C15	0.2282(3)	1.1018(3)	0.4251(2)	C15	0.2172(3)	0.3060(4)	0.7466(2)
C16	0.0893(4)	1.1431(5)	0.4331(3)	C16	0.1381(4)	0.1797(5)	0.7634(2)
C17	0.2713(5)	1.0757(5)	0.4980(2)	C17	0.1318(3)	0.4167(5)	0.7018(2)
C18	0.2950(5)	1.2265(4)	0.3951(3)	C18	0.2984(4)	0.2368(6)	0.7044(2)
C19	0.3532(3)	0.7326(3)	0.4212(2)	C19	0.2609(3)	0.4391(4)	0.8694(2)
C20	0.2313(4)	0.6485(4)	0.4073(2)	C20	0.1806(4)	0.7109(6)	0.8099(2)
C21	0.3628(5)	0.7543(5)	0.4943(3)	C21	0.2453(4)	0.7366(5)	0.8090(3)
C22	0.4611(4)	0.6354(4)	0.3986(3)	C22	0.3968(4)	0.6549(6)	0.9080(3)
H 1	0.1381(3)	1.076(4)	0.315(2)	H 11	0.041(3)	0.473(4)	0.926(2)
H 21	0.304(4)	0.928(4)	0.229(2)	H 12	0.003(3)	0.236(4)	0.864(2)
H 22	0.314(4)	1.084(4)	0.246(2)	H 21	0.044(3)	0.140(4)	0.916(2)
H 31	0.147(4)	1.151(4)	0.197(2)	H 22	-0.047(3)	0.261(4)	0.949(2)
H 32	0.243(4)	1.090(4)	0.148(2)	H 31	0.106(3)	0.333(4)	1.034(2)
H 41	0.140(4)	0.870(4)	0.137(2)	H 32	0.092(3)	0.139(4)	1.035(2)
H 42	0.035(4)	0.983(4)	0.122(2)	H 41	0.261(3)	0.138(4)	0.857(2)
H 51	-0.030(4)	0.981(4)	0.232(2)	H 42	0.295(3)	0.230(4)	1.052(2)
H 52	-0.030(4)	0.828(4)	0.213(2)	H 51	0.369(3)	0.375(4)	0.569(2)
H 61	0.039(4)	0.859(4)	0.331(2)	H 52	0.270(3)	0.443(4)	0.990(2)
H 62	0.126(3)	0.778(4)	0.268(2)	H 6	0.200(2)	0.253(3)	0.887(1)
H 7	0.168(4)	0.900(4)	0.410(2)	H 7	0.137(2)	0.501(3)	0.822(1)
H 8	0.340(4)	0.823(4)	0.330(2)	H 8	0.324(2)	0.482(3)	0.788(1)
H 9	0.458(4)	1.046(4)	0.337(2)	H 9	0.431(2)	0.374(3)	0.889(1)
H10	0.530(4)	1.007(4)	0.462(2)	H10	0.349(3)	0.121(4)	0.882(2)
H102	0.599(4)	0.877(4)	0.436(2)	H102	0.415(3)	0.077(4)	0.828(2)
H111	0.719(4)	1.076(4)	0.449(2)	H11	0.528(3)	-0.012(4)	0.926(2)
H112	0.640(4)	1.152(5)	0.392(2)	H12	0.536(3)	0.184(4)	0.956(2)
H121	0.819(4)	1.085(4)	0.324(2)	H121	0.650(3)	0.060(4)	0.852(2)
H122	0.800(4)	0.933(4)	0.366(2)	H122	0.720(3)	0.116(4)	0.923(2)
H131	0.628(4)	1.081(4)	0.272(2)	H131	0.649(3)	0.376(4)	0.904(2)
H132	0.716(4)	0.939(4)	0.239(2)	H132	0.719(3)	0.340(4)	0.851(2)
H141	0.588(4)	0.800(5)	0.223(2)	H141	0.529(3)	0.445(4)	0.822(2)
H142	0.507(4)	0.859(4)	0.261(2)	H142	0.523(3)	0.293(4)	0.781(2)
H161	0.056(4)	1.211(4)	0.478(2)	H161	0.190(3)	0.087(5)	0.787(2)
H162	0.037(3)	1.097(4)	0.410(2)	H162	0.090(3)	0.128(4)	0.724(2)
H163	0.055(4)	1.130(4)	0.396(2)	H163	0.074(3)	0.232(5)	0.722(2)
H171	0.366(4)	1.044(4)	0.511(2)	H171	0.069(3)	0.473(4)	0.873(2)
H172	0.202(3)	0.984(4)	0.525(2)	H172	0.090(3)	0.357(4)	0.661(2)
H173	0.275(4)	1.160(4)	0.534(2)	H173	0.186(3)	0.521(4)	0.694(2)
H181	0.390(4)	1.222(4)	0.403(2)	H181	0.350(3)	0.159(5)	0.725(2)
H182	0.281(4)	1.306(4)	0.426(2)	H182	0.355(3)	0.338(5)	0.694(2)
H183	0.282(4)	1.244(4)	0.345(3)	H183	0.245(3)	0.183(4)	0.667(2)
H201	0.233(4)	0.633(4)	0.354(3)	H201	0.191(4)	0.658(5)	0.951(2)
H202	0.161(4)	0.709(5)	0.421(2)	H202	0.083(4)	0.688(4)	0.892(2)
H203	0.233(4)	0.561(5)	0.421(2)	H203	0.201(3)	0.828(5)	0.916(2)
H211	0.439(4)	1.306(4)	0.507(2)	H211	0.262(3)	0.832(5)	0.839(2)
H212	0.368(4)	0.679(5)	0.519(2)	H212	0.159(3)	0.740(5)	0.779(2)
H213	0.289(5)	0.797(5)	0.526(2)	H213	0.285(4)	0.688(5)	0.781(2)
H221	0.540(4)	0.672(5)	0.424(2)	H221	0.414(3)	0.772(5)	0.914(2)
H222	0.458(4)	0.615(5)	0.348(2)	H222	0.449(3)	0.619(5)	0.882(2)
H223	0.449(4)	0.540(5)	0.430(2)	H223	0.419(4)	0.593(5)	0.947(2)

Intensitätsmessung: Auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer wurden 1575 Reflexe ($hk0 \dots hk14$) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm) vermessen. 1328 Reflexe mit $|F_{hkl}| \geq 2\sigma_F$ konnten beobachtet werden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Isotrope Verfeinerung, Bestimmung der Wasserstofflagen und anschließende anisotrope Verfeinerung der Parameter der Kohlenstoffatome führte zu einem R-Faktor von 0.062. Die Parameter sind in Tab. 6 und 7 zusammengefaßt.

Röntgenstrukturanalyse von DL-2¹⁷⁾

Kristalldaten: Farblose monokline Plättchen, Schmp. 113–113.5°C; C₂₂H₄₂, Molmasse 306.6; Gitterkonstanten: $a = 1126(1)$, $b = 886(1)$, $c = 2125(1)$ pm, $\beta = 103.97(5)^\circ$; $V_{EZ} = 2055.9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_{ber.} = 0.991$ gcm⁻³, $D_{exp.} = 0.99$ gcm⁻³; Raumgruppe $P 2_1/c$.

Intensitätsmessung: Auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer wurden 3050 Reflexe der Schichten $h01-h61$ mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm) vermessen. 2199 Reflexe mit $|F_{hkl}| \geq 2\sigma_F$ wurden zur Aufklärung und Verfeinerung der Struktur verwendet.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Isotrope und anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome und Bestimmung der Wasserstofflagen führten zu einem R-Faktor von 0.077. Die Parameter der Struktur sind aus Tab. 6 und 7 ersichtlich.

Tab. 7. Oben: Temperaturfaktoren von meso-2 in der Form $T = \exp[-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$. Alle Wasserstoffatome: $U = 0.05 \text{ \AA}^2$.

Unten: Temperaturfaktoren von DL-2 in der Form $T = \exp[-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$. Alle Wasserstoffatome: $U = 0.08 \text{ \AA}^2$.

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.035(1)	0.040(2)	0.026(2)	-0.001(2)	0.000(2)	-0.003(1)
C 2	0.042(2)	0.066(2)	0.028(3)	0.012(2)	-0.005(2)	-0.012(2)
C 3	0.056(2)	0.066(2)	0.030(3)	0.013(2)	-0.002(2)	-0.008(2)
C 4	0.055(2)	0.083(3)	0.030(3)	-0.004(2)	-0.010(2)	-0.003(2)
C 5	0.055(2)	0.086(3)	0.040(3)	0.003(3)	-0.014(2)	-0.018(2)
C 6	0.051(2)	0.065(2)	0.027(3)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.017(2)
C 7	0.042(2)	0.037(2)	0.033(3)	0.000(2)	0.002(2)	0.005(1)
C 8	0.035(1)	0.032(1)	0.026(2)	-0.002(1)	0.001(2)	0.003(1)
C 9	0.040(2)	0.038(2)	0.027(2)	0.000(2)	0.001(2)	0.003(1)
C10	0.048(2)	0.056(2)	0.038(3)	-0.004(2)	-0.005(2)	-0.005(2)
C11	0.061(2)	0.063(2)	0.041(3)	-0.009(2)	-0.008(2)	-0.012(2)
C12	0.045(2)	0.080(3)	0.047(4)	-0.005(3)	0.000(2)	-0.010(2)
C13	0.048(2)	0.084(3)	0.039(3)	0.003(2)	0.010(2)	-0.004(2)
C14	0.041(2)	0.062(2)	0.026(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C15	0.057(2)	0.042(2)	0.031(3)	-0.010(2)	-0.006(2)	0.013(1)
C16	0.067(2)	0.068(3)	0.059(3)	-0.015(2)	0.005(2)	0.031(2)
C17	0.100(3)	0.078(3)	0.035(3)	-0.029(2)	-0.022(3)	0.037(3)
C18	0.091(3)	0.038(2)	0.092(4)	-0.017(2)	0.019(3)	0.001(2)
C19	0.055(2)	0.039(2)	0.015(3)	0.004(2)	0.003(2)	0.003(2)
C20	0.064(2)	0.040(2)	0.049(3)	0.012(2)	0.005(2)	-0.005(2)
C21	0.078(3)	0.050(2)	0.049(4)	0.018(2)	-0.002(3)	-0.002(2)
C22	0.060(2)	0.038(2)	0.070(4)	0.002(2)	-0.002(2)	0.013(2)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.038(2)	0.073(3)	0.056(2)	0.008(2)	0.015(2)	0.009(2)
C 2	0.047(2)	0.161(5)	0.075(3)	0.040(3)	0.031(2)	0.008(3)
C 3	0.076(3)	0.139(5)	0.065(3)	0.035(3)	0.035(2)	0.014(4)
C 4	0.062(2)	0.115(4)	0.040(2)	0.021(3)	0.016(2)	0.024(3)
C 5	0.049(2)	0.065(3)	0.038(2)	-0.006(2)	0.007(2)	0.016(2)
C 6	0.037(2)	0.032(2)	0.037(2)	-0.002(2)	0.010(1)	0.007(2)
C 7	0.035(2)	0.027(2)	0.041(2)	-0.003(2)	0.007(1)	0.005(2)
C 8	0.042(2)	0.010(2)	0.042(2)	0.005(2)	0.015(1)	0.000(2)
C 9	0.030(1)	0.022(2)	0.047(2)	-0.003(2)	0.013(1)	0.000(1)
C10	0.040(2)	0.034(3)	0.060(2)	0.004(2)	0.014(2)	0.001(2)
C11	0.044(2)	0.044(3)	0.084(3)	0.008(2)	0.010(2)	0.010(2)
C12	0.040(2)	0.079(5)	0.106(4)	-0.001(3)	0.013(2)	0.014(2)
C13	0.040(2)	0.063(4)	0.095(3)	-0.004(3)	0.025(2)	-0.004(2)
C14	0.040(2)	0.066(3)	0.074(3)	0.007(2)	0.027(2)	0.000(2)
C15	0.049(2)	0.032(2)	0.036(2)	-0.003(2)	0.012(1)	0.003(2)
C16	0.063(2)	0.037(3)	0.054(2)	-0.009(2)	0.002(2)	-0.015(2)
C17	0.065(2)	0.061(3)	0.040(2)	0.004(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C18	0.080(3)	0.069(4)	0.046(2)	-0.016(2)	0.019(2)	0.019(3)
C19	0.061(2)	0.016(3)	0.076(3)	-0.010(2)	0.010(2)	0.008(2)
C20	0.091(3)	0.049(3)	0.088(3)	-0.020(3)	0.020(3)	0.034(3)
C21	0.091(3)	0.022(3)	0.108(4)	0.005(3)	0.021(3)	0.007(3)
C22	0.065(3)	0.055(4)	0.105(4)	-0.028(3)	-0.002(3)	-0.006(3)

[51/78]