

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, VII¹⁾

meso- und DL-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan

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

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

Brigitte Kitschke und Hans Jörg Lindner

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

Eingegangen am 13. Februar 1978

Die Struktur des thermolabilen Kohlenwasserstoffs *meso*-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan, *meso*-2 ($t_{1/2} = 1$ h bei $\approx 210^\circ\text{C}$), wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Nach der Kraftfeldmethode (*Allinger*-Kraftfeld 1971) wurden Struktur- und Spannungsenergie von beiden Diastereomeren **2** berechnet. In Einklang mit den ¹³C-NMR-Spektren besitzt *meso*-2 unabhängig vom Aggregatzustand die *anti*-Konformation, während für DL-2 die *gauche*-1 Vorzugskonformation (s. Abb. 2) vorausgesagt wird. Die Kraftfeldrechnungen für verschiedene Konformationen der Diastereomeren **2** und ihr Vergleich mit den entsprechenden Rechnungen für *meso*- und DL-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan¹⁾ gestatten eine Diskussion der konformationsbestimmenden Faktoren.

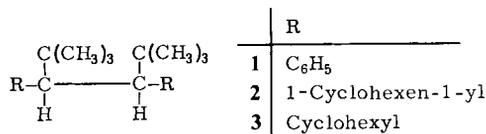
Thermolabile Hydrocarbons, VII¹⁾

meso- and DL-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexane

The structure of the thermolabile hydrocarbon *meso*-3,4-di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexane, *meso*-2 ($t_{1/2} = 1$ h at $\approx 210^\circ\text{C}$), was determined by X-ray analysis. In addition structure and strain energies of both diastereomers **2** were obtained by force field calculations (*Allinger* Force Field 1971). *meso*-2 has in agreement with its ¹³C NMR spectrum an *anti*-conformation in the solid and gaseous state and in solution. For DL-2 the preferred conformation is predicted to be *gauche*-1 (cf. Fig. 2). Force field calculations for various conformations of both diastereomers of **2** and their comparison with analogous calculations for *meso*- und DL-3,4-dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexane¹⁾ allow an interpretation of the factors determining the conformational situation.

Die Hydrierung der diastereomeren 3,4-Diphenyl-2,2,5,5-tetramethylhexane **I** verlief unterhalb der thermischen Stabilitätsgrenze von **1–3** meist nicht vollständig zu **3**. Aus *meso*-**I** konnte auch das *meso*-Diastereomere der Titelverbindung, *meso*-**2**, erhalten werden¹⁾.

¹⁾ VI. Mitteil.: H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner und H. Fritz, Chem. Ber. **111**, 3764 (1978), vorstehend.



Die Isolierung von DL-2 gelang bisher noch nicht, wird aber weiter bearbeitet.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über Stabilität, Spannung und Struktur von Hexaalkylethanen²⁻⁵), 1,2-Diphenyl-tetraalkylethanen^{3,6)}, symmetrischen Tetraalkylethanen^{1,5,7,8)} und 1,2-Diphenyl-dialkylethanen^{7,9)} ist auch die Verbindung 2 von Interesse, da sie ein Vertreter der 1,2-Divinyl-1,2-dialkylethane ist.

Das Studium der Thermolyse dieser Verbindungsklasse besitzt Aktualität, weil beim Erhitzen neben der radikalischen Dissoziation der zentralen Bindung auch *Cope-Umlagerung*¹⁰⁾ erfolgen könnte und dann Grenzen und Gemeinsamkeiten dieser beiden Reaktionen studiert werden könnten.

Nicht unerwartet zerfällt *meso*-2 nach orientierenden kinetischen Messungen bei ca. 210°C mit $t_{1/2} = 1$ h, also bei ca. 75°C tieferer Temperatur als *meso*-3. Weil nach EFF-Rechnungen (s.u.) die Spannungsenergie von *meso*-2 um ca. 13 kcal/mol kleiner ist als die von *meso*-3, ist die elektronische Stabilisierung der aus 2 beim zentralen Bindungsbruch gebildeten Allylradikale die Ursache für die geringere thermische Stabilität von 2 als von 3.

Zur Bestimmung und zum Verständnis der Spannungsenergie führten wir spektroskopische Untersuchungen, EFF-Rechnungen und eine Röntgenstrukturanalyse von *meso*-2 durch, worüber im folgenden berichtet wird.

Die röntgenographische Strukturbestimmung erfolgte durch direkte Methoden. Die Verfeinerung der gefundenen Struktur führte zu einem *R*-Faktor von 0.086¹¹⁾. Das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum der Elementarzelle und hat damit *C*_i-Symmetrie.

Das Molekülbild von *meso*-2 mit den Bindungslängen und -winkeln ist in Abb. 1 dargestellt¹²⁾, die wichtigsten Torsionswinkel $\Delta\theta$ sind in Tab. 3, die für die Diskussion wichtigen Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 angegeben. Demnach besitzt *meso*-2 im Kristall eine *anti*-Struktur im Gegensatz zu *meso*-3, für das eine *gauche*-Vorzugskonformation festgestellt worden war¹⁾.

Zur Prüfung, ob die *anti*-Konformation von *meso*-2 auch in Lösung dominiert, wurden die ¹³C-NMR-Signale der zentralen C-Atome von *meso*-2 im off-resonance-¹³C-NMR-

²⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977), und dort zit. Lit.

³⁾ Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975.

⁴⁾ Diplomarbeit R. Winiker, Univ. Freiburg 1976.

⁵⁾ C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner und R. Winiker, Angew. Chem. **89**, 913 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 875 (1977).

⁶⁾ Diplomarbeit G. Kratt, Univ. Freiburg 1976.

⁷⁾ Dissertation G. Hellmann, Univ. Freiburg 1977.

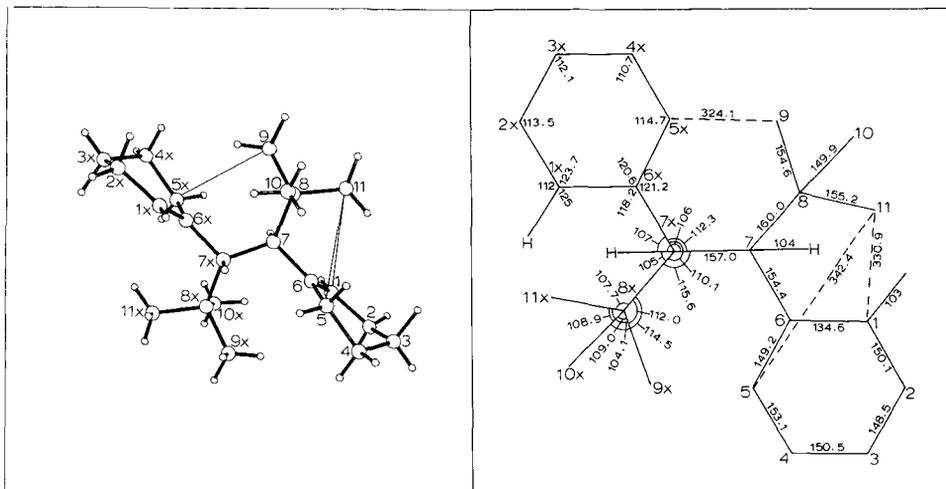
⁸⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).

⁹⁾ K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, unveröffentl. Ergebnisse.

¹⁰⁾ S. z. B. R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H. J. Hansen, Helv. Chim. Acta **60**, 1325 (1977).

¹¹⁾ G. Sheldrick, SHELX-76, ein röntgenographisches Rechenprogramm, unveröffentl.

¹²⁾ S. D. Motherwell, PLUTO, ein Zeichenprogramm für Molekülstrukturen, Privatmitteilung 1976.

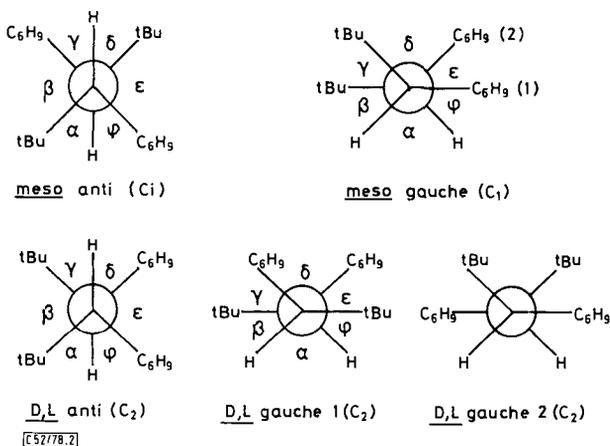


[C52/78.1]

Abb. 1. Darstellung der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur mit den gemessenen Bindungslängen und -winkeln von *meso*-2 (Numerierung wie in der Liste der Strukturparameter; Standardabweichungen $\sigma_{CC} = 0.5$ pm, $\sigma_{CH} = 5$ pm, $\sigma_{CCC} = 0.5^\circ$, $\sigma_{CCH} = 2.5^\circ$)

Spektrum¹⁾ herangezogen. Im Einklang mit der *anti*-Konformation macht sich die große vicinale H,H-Kopplung in dem auf $^1J(C,H) \approx 23$ Hz reduzierten Dublett der ^{13}C -H-Kopplung der zentralen C-Atome durch eine komplizierte Aufspaltung des Signals bemerkbar.

Aussagen über die Ursache der unterschiedlichen Vorzugskonformation von *meso*-2 und *meso*-3 erhofften wir von Kraftfeldberechnungen, da mit dieser Methode nicht nur



[C52/78.2]

Abb. 2. Newman-Projektionen von *meso*-2 und D,L -2 entlang der zentralen $C_1 - C_1'$ -Bindung

für die Vorzugskonformation, sondern auch für andere Rotamere Energie und Geometrie berechnet werden können^{13a)}.

Die Hauptkonformationen von *meso*-2 und DL-2 entstehen durch Rotation der Molekülhälften um die zentrale C₁–C₁-Bindung (Abb. 2).

Weiterhin können die Cyclohexenylringe sechs unterschiedliche Positionen einnehmen, die sich durch Rotation um die Bindung zwischen dem Ring und dem tertiären Kohlenstoffatom (C₁–C₆H₉) ineinander überführen lassen (Abb. 3).

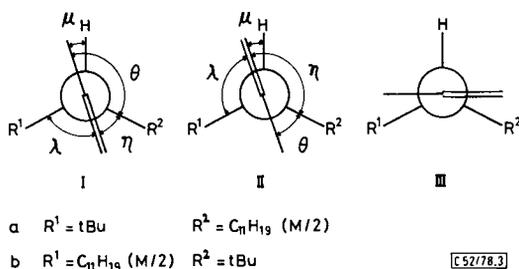


Abb. 3. Newman-Projektionen von 2 entlang der C₁–C₆H₉-Bindung zwischen der 1-Cyclohexenyl-Gruppe und dem tertiären Kohlenstoff

Durch Kombination entstehen deshalb 24 symmetrische Rotamere (6 der Punktgruppe C₁ und 18 der Gruppe C₂) sowie weitere 36 unsymmetrische Rotamere (C₁) der *meso-gauche*-Reihe¹⁴⁾. Um den Rechenaufwand auf ein sinnvolles Maß zu reduzieren, wurden besonders labile Rotamere von der Berechnung ausgenommen.

Konformere der DL-*gauche*-2-Reihe wurden nicht berechnet, weil diese mit ihren *skew*-ständigen *tert*-Butylgruppen erfahrungsgemäß^{1,9)} eine höhere Energie besitzen als *anti*- und *gauche*-1-Rotamere der DL-Form.

In Testrechnungen lieferten Rotamere mit einer Anordnung der Cyclohexenylringe des Typs IIIa oder IIIb nur Strukturen mit verdrehter Doppelbindung und hoher Spannungsenergie ($E_{sp} > 40$ kcal/mol). Dies folgt wahrscheinlich aus der zweifachen Repulsion des Ringes durch die *tert*-Butylgruppe und die andere Molekülhälfte (R¹ und R² in Abb. 3).

Bei den anderen Positionen des Cyclohexenylringes (I und II) erwies sich die Unterscheidung in die Typen a und b als unnötig. Ausgehend von Anordnung a oder b wurde nur ein Minimum erreicht (meistens vom Typ a) mit einer nahezu ecliptischen Anordnung der C₁–H-Bindung mit der C₆–CH₂- bzw. C₆=CH-Bindung im Ring ($\mu = 2$ bis 15°; Abb. 3).

Bei der rechnerischen Minimierung dreht offensichtlich der Cyclohexenylring an der C₁–H-Bindung vorbei, ohne eine Energiebarriere zu verspüren.

Durch Kombination der verbliebenen vier Hauptkonformationen mit den zwei Ringpositionen (I und II) ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten zehn Rotameren von *meso*-2 und DL-2.

¹³⁾ ^{13a)} N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976). — ^{13b)} N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971); N. L. Allinger und J. T. Sprague, ebenda **94**, 5734 (1972). — ^{13c)} D. F. DeTar und C. J. Tenpas, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4567 (1976).

¹⁴⁾ Unsymmetrische Konformere (C₁) der *meso-anti*-, DL-*anti*-, DL-*gauche*-1- und DL-*gauche*-2-Reihen wurden zur Vereinfachung vernachlässigt.

Tab. 1. Bildungsenthalpien (ΔH_f) und Spannungsenergien (E_{sp}) der berechneten Rotameren von 3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (**2**) (Vorzugskonformation kursiv)

	Konformation ^{a)} an den CC-Bindungen		ΔH_f ^{b)} [kcal/mol]	E_{sp} ^{c)} [kcal/mol]
	C ₁ -C ₁	C ₁ -C ₆ H ₉ (1) (2)		
<i>meso-2</i>	<i>anti</i>	I	-38.68	20.66
	<i>anti</i>	II	-37.62	21.72
	<i>gauche</i>	I I	-30.41	28.93
	<i>gauche</i>	I II	-30.02	29.32
	<i>gauche</i>	II II	-28.87	30.47
	<i>gauche</i>	II I	-28.53	30.81
DL-2	<i>anti</i>	I	-30.99	28.35
	<i>anti</i>	II	-23.47	35.87
	<i>gauche-1</i>	I	-35.17	24.17
	<i>gauche-1</i>	II	-34.58	24.76

^{a)} Siehe Abb. 2 und 3; in den *gauche*-Konformationen von *meso-2* sind die Cyclohexenylringe nicht äquivalent.

^{b)} Errechnet mit Kraftfeld „Allinger 71“^{13b)}; Basis-Werte für die Alkylgruppen nach Lit.^{13c)}.

^{c)} $E_{sp} = \Delta H_f - \Sigma$ spannungsfreie Inkremente; Inkremente für Alkylgruppen nach Lit.¹⁵⁾, für die Doppelbindung nach Lit.^{13b)}.

Nach der EFF-Rechnung¹⁶⁾ bevorzugt der Cyclohexenylring die Anordnung des Typ I mit der Doppelbindung zwischen der *tert*-Butylgruppe und der gegenüberliegenden Molekülhälfte. In der anderen möglichen Anordnung (entsprechend Typ II) mit der α -Methylengruppe des Ringes in dieser Position steigen die Energien der Rotameren aber durchweg nur um sehr kleine Beträge (0.6 bis 2.5 kcal/mol). Deshalb widerspricht die Röntgenstrukturanalyse, welche für *meso-2* die *anti*-Konformation als Rotameren nach Typ II ergibt, diesem Rechenergebnis nicht¹⁶⁾. Packungskräfte¹⁾ könnten den Wechsel der Vorzugskonformation beim Übergang von der Gasphase zum Kristall verursachen. Nur beim Rotameren-Paar DL-*anti-2* ist die Energiedifferenz zwischen Typ I und Typ II so signifikant ($\Delta\Delta H_f = 7.5$ kcal/mol), daß hier eindeutig der Typ I in allen Phasen dominieren sollte. Allerdings liegt die Energie dieses Rotameren bereits um 4.2 kcal/mol höher als die der *gauche-1*-Vorzugskonformation von DL-2.

Beachtlich ist die mit dem Allinger-Kraftfeld^{13b)} errechnete Verminderung der Spannungsenergie in *meso-2* (*anti*) gegenüber der *anti*-Konformation des gesättigten Moleküls *meso-3*¹⁾ um 23.0 kcal/mol (Tab. 2). Im Gegensatz dazu ist die Spannungsenergie der energieärmsten *gauche*-Konformation von *meso-2* nur um 4.69 kcal/mol kleiner als die von *meso-3* (*gauche*)¹⁾. Daher wird für *meso-2* die *anti*-Konformation zur Vorzugskonformation ($\Delta\Delta H_f = -8.27$ kcal/mol).

Beim DL-Diastereomeren zeigt sich der analoge Effekt. Auch hier gleichen sich die Stabilitäten des *anti*-Rotameren (DL-*anti-2*) an die des *gauche*-Rotameren (DL-*gauche-1-2*)

¹⁵⁾ P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).

¹⁶⁾ Berechnungen mit dem Kraftfeld nach White^{16a)} ergeben die gleiche Vorzugskonformation (*anti* I) für *meso-2* mit noch deutlicherer energetischer Bevorzugung: *meso-2-anti* II - *meso-2-anti* I = 2.67 kcal/mol. - Im Gegensatz zu den EFF-Rechnungen liefern MO-Rechnungen (EHT) für den Typ II eine um 3.89 kcal/mol geringere Energie als für den Typ I^{16b)}. Den EHT-Rechnungen lagen die mit dem Allinger (71)-Kraftfeld erhaltenen Strukturen *meso-2-anti* I und *meso-2-anti* II zugrunde (s. Tab. 3 und 4). - ^{16a)} D. N. J. White und M. J. Bovill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 1610. - ^{16b)} D. A. Dougherty und K. Mislow, Privatmitteilung.

Tab. 2. Spannungsenergien (E_{sp})^{a)} der stabilsten *anti*- und *gauche*-Konformeren der Ethane **1**, **2** und **3**

	3 ^{b)}	E_{sp} [kcal/mol] 2	1 ^{c)}
<i>meso anti</i>	43.66 ^{d)}	20.66	—
<i>meso gauche</i>	33.62	28.93	—
Δ (<i>anti</i> – <i>gauche</i>) ^{e)}	10.04	–8.27	–8.56
DL <i>anti</i>	54.38 ^{d)}	28.35	—
DL <i>gauche</i> -1	28.09	24.17	—
Δ (<i>anti</i> – <i>gauche</i>) ^{e)}	26.29	4.18	4.42
Δ (<i>meso</i> – DL) ^{f)}	5.53	–3.51	–0.02

^{a)} Berechnungen mit dem Kraftfeld nach Allinger^{13b)}, vgl. Tab. 1 Fußnoten^{b, c)}.

^{b)} Lit.¹⁾.

^{c)} Lit.⁹⁾; vgl. Lit.¹⁾ Lit.-Zit.²²⁾. Weil für Phenylgruppen keine Basis-Werte zur Berechnung der Bildungsenthalpie und der Spannungsenergie verfügbar sind, können für **1** nur Differenzen dieser Energien angegeben werden.

^{d)} Kein echtes Minimum¹⁾, errechnet mit fixiertem Torsionswinkel $\Delta\theta \text{HC}_1\text{C}_2\text{H} = 180^\circ$.

^{e)} Energiedifferenz des stabilsten *anti*- und *gauche*-Rotameren eines Diastereomeren.

^{f)} Energiedifferenz zwischen den Diastereomeren in ihrer Vorzugskonformation.

an ($\Delta\Delta H_f = 4.18$ kcal/mol). Dies ist vor allem durch eine drastische Reduzierung der Spannungsenergie beim Übergang von DL-*anti*-**3** nach DL-*anti*-**2** verursacht. Beim DL-Diastereomeren bleibt allerdings (wie bei **3**) das *gauche* 1-Rotamere die Vorzugskonformation.

In Übereinstimmung mit den Strukturen von **2** wurden auch für *meso*-**1** im Kristall¹⁷⁾, in Lösung⁷⁾ und bei den EFF-Rechnungen für die Gasphase⁹⁾ eine *anti*-Konformation, für DL-**1** jedoch eine *gauche*-Vorzugskonformation ermittelt.

Wahrscheinlich ist es bei der DL-Form die *skew*-Wechselwirkung zwischen den *tert*-Butylgruppen, die das *anti*-Konformere benachteiligt⁹⁾.

Auch für 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-di(2,6-xylyl)ethan besitzt das *meso*-Diastereomere *anti*- und das DL-Diastereomere sogar eine nicht alternierende *gauche*-ähnliche Struktur¹⁸⁾ ähnlich wie Tetra-*tert*-butylethan⁸⁾.

Die Rechnung bestätigt damit vollständig das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse und liefert darüber hinaus anschauliche Daten zum Verständnis der konformativen Unterschiede von **2** und **3**¹⁾. Offensichtlich ist die geminale Abstoßung der *tert*-Butylgruppe mit dem flachen π -Bindungsteil des 1-Cyclohexenylringes in **2** wesentlich geringer als die mit einem Alkylrest wie in **3** (Cyclohexylring)¹⁹⁾. Der entsprechende geminale Bindungswinkel $\text{C}_q\text{C}_1\text{C}_c$ (vgl. Tab. 4) ist in *meso*-**2** (*anti*) mit 110.1° (Röntgenanalyse, Typ II) bzw. 109.2° (EFF-Rechnung, Typ I) bzw. 111.3° (EFF-Rechnung, Typ II) praktisch nicht aufgeweitet. In *meso*-**3** (*gauche*) beträgt er dagegen 117.7° (exp.) bzw. 120.0° (EFF)^{13b, 1)}. Selbst im stabilsten *gauche*-Rotameren von DL-**2** ist dieser $\text{C}_q\text{C}_1\text{C}_c$ -Bindungswinkel mit 113.0° (EFF) nur wenig aufgeweitet, obwohl in dieser Konformation ein großer geminaler

¹⁷⁾ B. Kitschke und H. J. Lindner, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁸⁾ W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3149 (1978).

¹⁹⁾ Für 1-Neopentylcyclohexen berechneten wir mit dem Allinger-Kraftfeld¹⁴⁾ den gem. CCC-Winkel an der exocyclischen Methylengruppe zu 117.3° , für Neopentylcyclohexan zu 119.2° .

Tab. 3. Torsionswinkel ($\Delta\theta$) der stabilsten *anti*- und *gauche*-Konformeren^{a)} von *meso*- und DL-2 [grad]

	$\Delta\theta$ an der C_1-C_2 -Bindung				$\Delta\theta$ an der $C_1-C_6H_5$ -Bindung				
	α	β	γ	δ	ε	φ	η	θ	λ
<i>meso</i> -2, <i>anti</i> (II)	exp. b)	-64	53	-64	= - α	= - β	± 119	∓ 63	∓ 111
<i>anti</i> (II) ^{d)}	c)	-70	42	-68	= - α	= - β	± 114	∓ 71	∓ 105
<i>anti</i> (I)	c)	-65	46	-69	= - α	= - β	∓ 60	± 121	± 80
<i>gauche</i> (I, I)	c)e)	-54	51	-60	91	-51	81(1)	- 92(1)	- 69(1)
							- 76(2)	104(2)	79(2)
DL-2 <i>anti</i> (I)	c)	-46	71	= α	89	-19	= δ	120	75
<i>gauche</i> -1 (I)	c)	45	-63	81	= β	= α	- 74	112	73

a) Die Bezeichnung der Rotameren und der Torsionswinkel ist in Abb. 2 und 3 für Ia bzw. IIa angegeben. Es wurde jeweils das in Abb. 2 angegebene Enantiomere berechnet.

b) Struktur im Kristall, Standardabweichung $\sigma = 1^\circ$.

c) EFF-Rechnung mit dem Allinger-Kraftfeld^{13b)}, symmetrie-äquivalente Torsionswinkel unterscheiden sich um weniger als 0.4° .

d) Die errechnete Struktur *anti* (II) von *meso*-2 wurde zum Vergleich mit der Kristallstruktur in die Tabelle aufgenommen. Das stabilste *anti*-Rotamere von *meso*-2 hat nach der Rechnung (für die Gasphase) die Konformation I (vgl. Tab. 1).

e) Die Zahlen (1) bzw. (2) sollen zwischen den nicht äquivalenten Cyclohexenylringen (Abb. 2) unterscheiden.

Bindungswinkel energetisch am wenigsten belastend wäre^{1,8)}. Der $C_qC_tC_c$ -Winkel beträgt in DL-*gauche* 1-3 119.5/119.0° (Röntgenanalyse) bzw. 119.9° (EFF)^{13b, 1)}. Wegen des normalen Bindungswinkels zwischen den geminalen Gruppen am zentralen Ethangerüst ergibt sich auch keine wesentliche Veränderung der Torsionswinkel um die zentrale Bindung (Tab. 3).

In den Vorzugskonformationen von **2** entsprechen sie weitgehend dem Idealwert $60 \pm 20^\circ$. Nur in den labileren Rotameren finden sich ungewöhnlich große ($|\Delta\theta| = 91^\circ$) und ungewöhnlich kleine ($|\Delta\theta| = 19^\circ$) Torsionswinkel.

Den 1-Cyclohexenylring mit seiner flachen π -Bindung kann man als Bindeglied zwischen aromatischen und aliphatischen Gruppen auffassen. In seiner Auswirkung auf die relative Energie der Konformationen von **2** gleicht er offensichtlich stärker dem Phenylring in **1** als dem Cyclohexylring in **3** (Tab. 2). Entscheidend für die konformationsbestimmende Herabsetzung der geminalen Repulsion beim Übergang von **3** nach **2** wirkt sich wahrscheinlich die Einführung des dreibindigen Kohlenstoffs in der 1-Position des Ringes aus (C_c). Die flache α -CH-Gruppe des Cyclohexenylringes kann ohne starke Energieänderung ihren Platz mit der voluminöseren α -CH₂-Gruppe tauschen: Rotamere des Typs I und II differieren wenig in ihrer Energie (Tab. 1).

Tab. 4. Strukturdaten^{a)} der Vorzugskonformationen von *meso*-**2** im Kristall (Röntgenstrukturanalyse) und von *meso*- und DL-**2** in der Gasphase (EFF-Rechnung)

Konform.	$C_t - C_t$ -Bindg. $C_t - C_6H_9$ -Bindg. ^{b)}	<i>meso</i> - 2		DL- 2	
		exp. ^{c)} <i>anti</i> II	EFF ^{d)} <i>anti</i> II	<i>anti</i> I	EFF ^{d)} <i>gauche</i> I
Punktgruppe		C_i	C_i ^{e)}	C_i ^{e)}	C_2 ^{e)}
$C_t - C_t$		157.0	156.2	156.4	157.0
$C_t - C_q$		160.0	156.2	156.4	155.9
$C_t - C_c$		154.4	153.3	152.2	152.6
$C_c = CH$		134.6	134.1	133.8	133.7
$C_c - CH_2$		149.2	151.7	151.6	151.8
$C_q - C_m$ 1		149.9	153.8	153.9	153.8
$C_q - C_m$ 2		154.6	154.2	154.2	154.2
$C_q - C_m$ 3		155.2	154.3	154.3	154.2
$\theta C_q - C_t - C_c$		110.1	111.3	109.2	113.0
$\theta C_t - C_t - C_q$		115.6	120.5	121.3	119.9
$\theta C_t - C_t - C_c$		112.3	114.9	114.1	117.6
$\theta C_t - C_t - H$		106	99.9	102.3	101.8
$\theta C_t - C_c = CH$		118.2	122.2	121.9	122.4
$\theta C_t - C_c - CH_2$		121.2	119.4	118.2	118.2
$\theta C_c - CH_2 - CH_2$		120.6	115.0	109.2	113.8
$\theta C_t - C_q - C_m$ 1		114.5	113.2	113.3	113.7
$\theta C_t - C_q - C_m$ 2		112.0	114.2	113.5	112.1
$\theta C_t - C_q - C_m$ 3		107.7	110.4	111.4	110.7

^{a)} Bindungslängen in pm, Bindungswinkel (θ) in grad, Indices: q = quartär, t = tertiär, c = α -C-Atom des Cyclohexenylringes, m = Methyl.

^{b)} Konformationen der Abb. 2 und 3.

^{c)} Standardabweichungen $\sigma_{CC} = 0.5$ pm, $\sigma_{CCC} = 0.4^\circ$, $\sigma_{CCH} = 2.5^\circ$.

^{d)} Kraftfeld nach Allinger, Lit.^{13b)}.

^{e)} Symmetrie-äquivalente Strukturdaten unterscheiden sich um weniger als 1 pm bzw. 0.2° .

Wir halten die experimentelle Strukturuntersuchung und die Bestimmung der thermischen Stabilität sowie der Bindungsenthalpie von DL-2 für eine reizvolle Aufgabe; denn sollte sich die EFF-Berechnung experimentell bestätigen, so wäre 2 das einzige bisher bekannte Ethan, dessen DL-Diastereomeres deutlich labiler ist als seine *meso*-Form ($\Delta H_f \text{ meso-2} - \Delta H_f \text{ DL-2} = -3.5 \text{ kcal/mol}$)²⁰⁾.

Wie Tab. 4 zeigt, stimmen die für die Gasphase errechneten Strukturdaten im allgemeinen gut mit den Werten der Kristallstruktur überein. Die Rechnung liefert bekanntlich etwas zu kurze Bindungslängen und dafür zu stark aufgeweitete Bindungswinkel²¹⁾. Besonders ausgeprägt stellt man dies in Tab. 4 für die C₁-C_q-Bindungslänge und den C₁C₁C_q-Bindungswinkel fest, was für beide als Auswirkung der durch die *tert*-Butylgruppen erzeugten Spannung im Molekül anzusehen ist. Während die Rechnung eine größere Winkelaufweitung mit einer weniger gedehnten Bindungslänge voraussagt, zeigt das Molekül im Kristall den entgegengesetzten Trend. Im Gegensatz hierzu ergibt die Rechnung an der α -CH₂-Gruppe des Cyclohexenylringes eine deutlich kleinere Winkelaufweitung $\angle C_c - CH_2 - CH_2 = 120.6^\circ$ (exp.) bzw. 115.0° (EFF), aber eine größere Bindungsdehnung C_c-CH₂ = 149.2 pm bzw. 151.7 pm (EFF), als die Röntgenstrukturanalyse.

Die besonders starke Abweichung der berechneten C₁-C_q-Bindungslänge vom experimentell bestimmten Wert ist wahrscheinlich auf einen Sondereffekt zurückzuführen, der von diesem Rechenverfahren nicht erfaßt wird. Ob es sich um eine elektronische Wechselwirkung²²⁾ handelt oder um Packungskräfte im Kristall¹⁾, kann nicht entschieden werden.

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. Prof. Hans Fritz, Basel, gilt unser Dank für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren, Prof. K. Mislow, Princeton, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

Experimenteller Teil

meso-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*-2): 1.5 g (51 mmol) *meso*-3,4-Diphenyl-2,2,5,5-tetramethylhexan⁷⁾ in 100 ml Cyclohexan wurden über 0.6 g Rhodium- und 0.15 g Ruthenium-Katalysator (je 5% auf Kohle) im 0.5-l-Schüttelautoklaven 30 h bei 190 (± 10)°C unter 300 at Wasserstoff hydriert²³⁾. Der nach dem Filtrieren und Einengen verbliebene Rückstand wurde mehrfach aus 2-Propanol/Ethanol (ca. 2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.56 g (36%), Schmp. 173–174°C (aus n-Hexan/Essigester).

¹H-NMR (CCl₄, TMS): $\delta = 0.95$ (s, CH₃), 1.3–1.8 und 1.8–2.25 (m, CH₂), 2.19 (s, CH–tC₄H₉), 5.35 (mc, C=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 134.8$ (s, C=CH), 125.81 (d, C=CH), 56.54 (AA'X, CH–tC₄H₉), 34.09 (s, C_{quart.}), 30.11 (q, CH₃), 27.64 und 25.74 (t, α -CH₂), 22.87 und 22.46 (t, β -CH₂). Das Signal des Ethan-Kohlenstoff ($\delta = 56.54$) erscheint im off-resonanz-Spektrum als Multiplett¹⁾. – MS (70 eV): $m/e = 246$ (3%, M⁺ – 56), 245 (5%), 190 (17), 189 (100), 187 (6), 175 (11), 152 (6), 151 (50), 150 (49).

C₂₂H₃₈ (302.6) Ber. C 87.34 H 12.66 Gef. C 87.50 H 12.60

Thermolyse von meso-2: 0.2 ml einer 0.08 M Lösung von *meso*-2 in Decan wurden unter Zusatz von 33 mg Thiophenol in einer Ampulle unter N₂ 30 min auf 220°C erhitzt. Nach anschließender GC-Analyse nahm dabei die Konzentration an *meso*-2 auf ca. 25% des Anfangswertes ab.

²⁰⁾ Vgl. Lit. 1, 7, 9).

²¹⁾ S. z. B. Lit. 8, 13a) und Privatmitteilung von Prof. K. Mislow.

²²⁾ D. A. Dougherty, W. D. Hounshell, H. B. Schlegel, R. A. Bell und K. Mislow, Tetrahedron Lett. 1976, 3479.

²³⁾ Zur Wahl der Hydrierungsbedingungen vgl. Lit. 1).

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: Farblose trikline Nadeln, Schmp. 173–174 °C; umkristallisiert aus Petrolether/Essigester (1:1); C₂₂H₃₈, Molmasse 302,6; Gitterkonstanten: $a = 1000.0(5)$, $b = 851.5(5)$, $c = 642.8(5)$ pm, $\alpha = 111.56(5)$, $\beta = 109.46(5)$, $\gamma = 90.09(5)$, $V_{EZ} = 475.1 \cdot 10^6$ pm, $Z = 1$, $D_{ber.} = 1.058$ gcm⁻³, $D_{exp.} = 1.06 \pm 0.01$ gcm⁻³; Raumgruppe $P\bar{1}$.

Intensitätsmessung: Auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer wurden 1170 Reflexe ($hk0 \dots hk4$) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) vermessen. 1028 Reflexe konnten beobachtet werden ($F_{hkl} \geq 2\sigma_F$).

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur konnte durch direkte Methoden aufgeklärt werden. Das zentrosymmetrische Molekül liegt mit seinem Inversionszentrum im Symmetriezentrum der Elementarzelle. Isotrope Verfeinerung, Bestimmung der Wasserstofflagen und anschließende anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome führte zu einem R-Faktor von 0.086. Die Parameter sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Oben: Parameter von *meso-2*; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.

Unten: Temperaturfaktoren von *meso-2* in der Form $T = \exp[-2\pi^2(a^*^2 U_{11} h^2 + b^*^2 U_{22} k^2 + c^*^2 U_{33} l^2 + 2a^* b^* U_{12} hk + 2a^* c^* U_{13} hl + 2b^* c^* U_{23} kl)]$. Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome $U_H = 0.064(3) \text{ \AA}^2$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.7548(4)	0.3906(4)	0.3702(8)	H 32	1.012(4)	0.382(6)	0.722(8)
C 2	0.8757(4)	0.2862(5)	0.3697(9)	H 41	0.775(4)	0.107(6)	0.531(9)
C 3	0.9408(4)	0.2579(6)	0.5949(9)	H 42	0.873(5)	0.195(6)	0.935(9)
C 4	0.8292(4)	0.2127(5)	0.6810(10)	H 51	0.789(5)	0.432(6)	0.877(9)
C 5	0.7339(4)	0.3531(5)	0.7213(8)	H 7	0.564(4)	0.576(5)	0.377(8)
C 6	0.6905(3)	0.4261(4)	0.5325(7)	H 91	0.464(5)	0.867(5)	0.685(8)
C 7	0.5753(3)	0.5453(4)	0.5235(8)	H 92	0.570(5)	0.876(6)	0.576(9)
C 8	0.6329(3)	0.7217(4)	0.7516(8)	H 93	0.608(4)	0.582(6)	0.880(8)
C 9	0.5601(4)	0.8705(5)	0.7011(10)	H101	0.658(5)	0.654(6)	1.051(9)
C10	0.6201(5)	0.7178(6)	0.9756(10)	H102	0.524(5)	0.694(6)	0.936(8)
C11	0.7929(4)	0.7705(5)	0.7989(10)	H103	0.556(5)	0.803(6)	1.126(10)
H 1	0.725(4)	0.428(5)	0.239(8)	H111	0.825(4)	0.883(6)	0.954(8)
H 21	0.833(4)	0.180(6)	0.221(8)	H112	0.794(5)	0.777(7)	0.679(9)
H 22	0.937(5)	0.333(5)	0.318(8)	H113	0.854(5)	0.694(6)	0.857(8)
H 31	0.998(5)	0.174(6)	0.574(8)				

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.0442(19)	0.0400(19)	0.0173(30)	0.0143(20)	0.0174(20)	0.0175(16)
C 2	0.0451(21)	0.0434(22)	0.0563(39)	0.0165(23)	0.0320(23)	0.0168(18)
C 3	0.0481(22)	0.0558(25)	0.0632(40)	0.0310(26)	0.0289(24)	0.0305(20)
C 4	0.0477(22)	0.0479(23)	0.0570(38)	0.0357(26)	0.0161(23)	0.0213(18)
C 5	0.0431(20)	0.0470(22)	0.0297(34)	0.0234(22)	0.0187(20)	0.0169(17)
C 6	0.0349(18)	0.0320(16)	0.0128(25)	0.0093(16)	0.0194(17)	0.0134(13)
C 7	0.0370(18)	0.0286(15)	0.0241(26)	0.0127(18)	0.0137(17)	0.0098(14)
C 8	0.0374(18)	0.0236(16)	0.0184(31)	0.0035(16)	0.0124(17)	0.0069(13)
C 9	0.0464(21)	0.0340(19)	0.0575(37)	0.0212(23)	0.0212(24)	0.0156(17)
C10	0.0540(25)	0.0437(23)	0.0227(40)	0.0001(21)	0.0109(23)	0.0138(19)
C11	0.0392(20)	0.0381(20)	0.0667(43)	0.0177(26)	0.0191(24)	0.0097(16)

EFF-Berechnungen

Die in Tab. 1 genannten Konformeren wurden mit verlängerten Bindungen $C_1 - C_i = 1.65$ Å, $C_1 - C_q$ und $C_1 - C_c = 1.60$ Å als Startstrukturen verwendet und mit STRAIN 65⁸⁾ unter Benutzung der „pattern search“-Methode solange bezüglich der Energie minimiert, bis diese zwischen zwei Iterationsschritten um weniger als 0.0001 kcal/mol abnahm⁸⁾. Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des Rechenergebnisses bei der *anti*-Konformation von *meso-2* und den Rotameren von DL-2 war die erreichte Symmetrie, insbesondere weil bewußt mit unsymmetrischen Strukturen begonnen wurde. Die Berechnungen wurden mit einem UNIVAC 1108-Rechner durchgeführt.