

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIV<sup>1)</sup>

## Thermische Stabilität, Spannungsenthalpie und Struktur symmetrisch hexaalkylierter Ethane<sup>2)</sup>

Robert Winiker, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt \*

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

Eingegangen am 10. Januar 1980

Die Aktivierungsparameter der Thermolyse von dreizehn symmetrisch hexaalkylierten Ethanen ( $C_q - C_q$ -Reihe) wurden bestimmt. Durch Produktanalysen wurde belegt, daß im Primärschritt der Thermolysen die zentrale  $C_q - C_q$ -Bindung homolytisch gespalten wird. Die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (300 °C) der Thermolysen korrelieren nur mäßig mit den sterischen Substituentenkonstanten  $\mathcal{V}_f^{(8)}$ , aber ausgezeichnet mit den nach der Kraftfeldmethode errechneten Spannungsenthalpien  $H_S$ . Aus der Steigung dieser Korrelationen folgt, daß im Übergangszustand der Thermolysen jeweils noch 40% der Grundzustandsspannung der Ethane vorhanden ist. Die mit dem Kraftfeld MM2<sup>31)</sup> errechneten Strukturdaten zeichnen sich durch lange  $C_q - C_q$ -Bindungen (bis zu 164.1 pm), starke Winkeldeformationen am  $\alpha$ -C-Atom von Seitenketten und Abweichungen vom idealen Torsionswinkel  $\Theta = 180^\circ$  an der zentralen Bindung aus. Die  $C_q - C_q$ -Bindungslänge steigt linear mit der Spannungsenthalpie  $H_S$  an.

Thermolabile Hydrocarbons, XIV<sup>1)</sup>

### Thermal Stability, Strain Enthalpy, and Structure of sym. Hexaalkyl-substituted Ethanes<sup>2)</sup>

Activation parameters were determined for the thermolysis reaction of thirteen sym. hexaalkyl-substituted ethanes ( $C_q - C_q$ -series). From product analyses it was concluded that the central  $C_q - C_q$ -bond is cleaved in the rate determining step by homolysis. A reasonable relationship between the free enthalpy of activation  $\Delta G^\ddagger$  (300 °C) of the reactions and steric substituent constants  $\mathcal{V}_f^{(8)}$  was observed. Much better correlations were found between  $\Delta G^\ddagger$  (300 °C) and strain enthalpies  $H_S$  of the hydrocarbons as obtained from molecular mechanics calculations. From the slope of these correlations it is deduced that 40% residual strain is still present at transition state of these C - C-cleavage reactions. The structural data calculated using *Allinger's* MM2 force field<sup>31)</sup> are distinguished by long central  $C_q - C_q$ -bonds (up to 164.1 pm), by large angle deformations on  $\alpha$ -C-atoms of side chains and by deviations from the ideal torsional angle  $\Theta = 180^\circ$  along the central bond. The central  $C_q - C_q$  bond length increases in a linear manner with increasing strain enthalpy  $H_S$ .

In einer früheren Publikation<sup>3)</sup> hatten wir beschrieben, daß die Thermolysekonstanten von sechs hexaalkylierten Ethanen qualitativ mit steigender Grundzustandsspannung stark ansteigen und daß eine lineare Korrelation zwischen den Zerfallskonstanten und den sterischen Substituentenkonstanten  $E_s^c$  nach *Taft* und *Hancock*<sup>4)</sup> besteht. Inzwischen konnten wir zeigen, daß ähnliche Beziehungen zwischen thermischer Stabilität und sterischen Substituentenkonstanten auch bei tetraalkyl-substituierten Ethanen<sup>5)</sup> und 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen<sup>5,6)</sup> sowie 1,2-

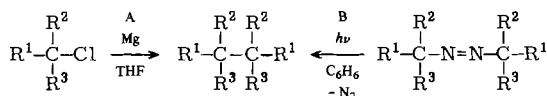
Diphenyl-1,1,2,2-tetraalkylethanen<sup>7)</sup> bestehen. Die Unterschiede dieser Korrelationen in ihrer Steigung und im Achsenabschnitt lassen nur qualitative Schlüsse auf ihre Ursache zu; denn die  $E_s^c$ -Scala gibt unterschiedliche sterische Effekte wie Entropie- und Enthalpie-Anteile undifferenziert wieder<sup>8)</sup>. Zudem waren für die Korrelationen weitgehend nur abgeschätzte<sup>4b)</sup>  $E_s^c$ -Werte verfügbar.

Eine einheitliche Beschreibung der sterischen Beschleunigung der thermischen C–C-Spaltung mit Hilfe präzise definierter sterischer Substituentenkonstanten wie den  $\mathcal{H}$ -Werten<sup>8)</sup> stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil sich das sterische Widerlager<sup>6, 8)</sup> von Reaktion zu Reaktion ändert. Damit sollte sich die Empfindlichkeit der Reaktion auf sterische Substituenteneffekte innerhalb einer Serie ändern<sup>3, 5)</sup>.

Wir sind deshalb dazu übergegangen, den Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität von Kohlenwasserstoffen und der thermodynamischen Grundzustandsspannung<sup>1, 2, 6, 9, 10)</sup> zu prüfen. In dieser Arbeit berichten wir über die Reihe der symmetrisch hexaalkyl-substituierten Ethane, die wir als  $C_q - C_q$ -Reihe bezeichnen, weil die zentrale thermolabile C–C-Bindung zwei quartäre C-Atome verknüpft.

### Synthese der Modellverbindungen

Die Synthese der symmetrisch hexaalkyl-substituierten Ethane erwies sich als äußerst schwierig, weil mit dem Ansteigen der Spannung viele bekannte Umsetzungen nicht mehr wie erwartet ablaufen<sup>2a)</sup>. Nach ausführlichen Versuchen mußte deshalb meist auf die bereits früher verwendeten<sup>3)</sup>, im allgemeinen mit weniger als 6% Ausbeute ablaufenden Dimerisationsreaktionen zurückgegriffen werden. Entweder wurden *tert*-Alkyl-



1–13

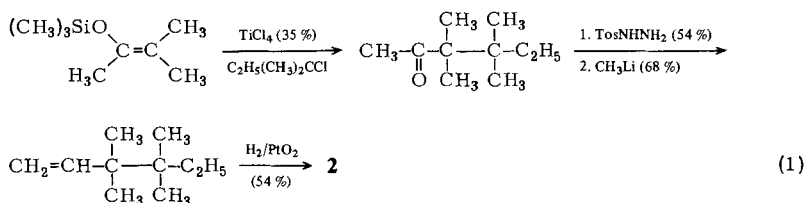
Tab. 1. Darstellung symm. hexaalkylierter Ethane  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C} - \text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Methode A %	Methode B %	Bemerkungen
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			s. Lit. <sup>3)</sup>
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.8 <sup>3)</sup>	s. Text
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2.2		
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1.9	2.5	
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.7		a)
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	1.3		
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	0.7	1.6	
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	5.1		
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0.8		
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>			s. Lit. <sup>3)</sup>
11	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		5.5	
12	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>			s. Lit. <sup>1d)</sup>
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		5.3 (1.0) <sup>3)</sup>	

a) In schlechter Ausb. auch durch Entschwefelung von 2,3-Dimethyl-2,3-di(2-thienyl)butan zugänglich<sup>2a)</sup>.

chloride, bei deren Synthese nach *Brown*<sup>11)</sup> auf das Ausbleiben von Umlagerungen geachtet wurde, in THF mit Mg erhitzt (Methode A), oder es wurden *tert*-Azoalkane<sup>12)</sup> in Benzol photolysiert (Methode B). Die Ausbeuten finden sich in Tab. 1, experimentelle Einzelheiten im exp. Teil.

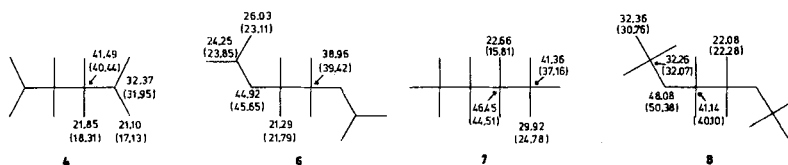
Lediglich Verbindung **2** konnte nach dem jüngst von *Reetz* et al.<sup>13)</sup> und *Chan* et al.<sup>14)</sup> entwickelten Verfahren zur  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Ketonen und anschließende Reduktionsschritte erhalten werden [Gl. (1)].



Dieses ergänzende Verfahren war willkommen, weil gerade für **2** bei den Dimerisationsmethoden ein schwierig zu reinigendes Produktgemisch entstanden war, vermutlich durch Addition des *tert*-Pentyl-Radikals an das durch Disproportionierung gebildete 1,1-Dimethyl-1-propen. Die Umsetzung von 3-Chlor-3-methylpentan mit Diethylketen-methyl(trimethylsilyl)acetal<sup>15)</sup> gelang andererseits nicht mehr<sup>2a)</sup>.

Die Konstitutionen der erstmals dargestellten Verbindungen in Tab. 1 wurden durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalyse gesichert. Einzelheiten finden sich im exp. Teil.

Nach der von *Lindeman* und *Adams*<sup>16)</sup> aufgestellten Formel lassen sich für normale acyclische Alkane die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Kerne mit einer Standardabweichung von  $\pm 0.79$  ppm und einer Maximalabweichung von 1.58 ppm berechnen. Für die hochgespannten Alkane **1–13** sind die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten erheblich größer, wie es früher auch schon bei symmetrisch tetrasubstituierten Ethanen festgestellt worden war<sup>17,18)</sup>. Dies sei an einigen Beispielen demonstriert (berechnete Werte in Klammern).



Dabei fällt auf, daß die Abweichungen an den zentralen quartären C-Atomen im allgemeinen kleiner sind als an den  $\alpha$ -ständigen, teilweise auch den  $\beta$ -ständigen Methylgruppen.

## Thermolysen

Die Thermolyseprodukte der Verbindungen **10**, **12** und **13**, die sich von den durch Spaltung der zentralen Bindung entstehenden Radikalen ableiten, wurden bereits früher beschrieben<sup>3)</sup>. Die Produkte der Alkane **4**, **7** und **8** finden sich in Tab. 2. Die Thermolysen wurden über 10 Halbwertszeiten unter N<sub>2</sub> in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt. Die Analyse erfolgte durch GC mit Hilfe von Vergleichsproben und innerem Standard.

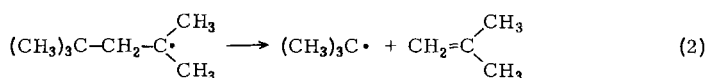
Tab. 2. Produkte der Thermolyse  $R-R \rightarrow RH + R_{-H}$  (30 mg in 0.1 ml Solvens)

Nr.	$T [^{\circ}C]$	Solvens	Produkt	mol/mol $R-R$
4	350	Mesitylen	$R-H^a)$	0.18
			$R_{-H}^b)$	1.39
7	240	Tetralin	$R-H^a)$	1.20
		Mesitylen	$R_{-H}$	0
			$R-H^a)$	1.40
8	350	Hexadecan/ Thiophenol <sup>c)</sup>	$R-H^a)$	1.20
			$R_{-H}^d)$	0.15
			$C_4$ -Fragment	0.10

a) Vergleichsprobe der Fa. Merck. — b) Produktverhältnis von 2,3-Dimethyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-1-buten ca. 9:1. Vergleichsproben nach Lit.<sup>19)</sup> dargestellt. — c) 5 Moläquiv., bezogen auf **8**. — d) Produktverhältnis von 2,4,4-Trimethyl-2-penten und 2,4,4-Trimethyl-1-penten ca. 4:1. Vergleichsproben nach Lit.<sup>20)</sup> dargestellt.

Außer den Disproportionierungsprodukten entstanden noch komplexe Gemische höhermolekularer Verbindungen, vermutlich als Sekundärprodukte der Alkene  $R_{-H}$ , aber keine weiteren niedermolekularen Verbindungen außer bei der Thermolyse von **8**.

Im GC der Thermolyse von **8** stellte man eine flüchtige, vermutlich einem  $C_4$ -Fragment entsprechende Komponente fest. Da diese Verbindung bei der Thermolyse in Mesitylen ohne Thiophenol als Fänger in wesentlich höherer Ausbeute entstand ( $C_4:C_8 = 1.3$ ) als mit Thiophenolzusatz (s. Tab. 2), nehmen wir an, daß sie nach (2) gebildet wird.



Besonders wichtig ist das Ergebnis der Thermolyse von **7**, weil **7** zwei  $C_q-C_q$ -Bindungen enthält. Es wird nur der Kohlenwasserstoff gefunden, der sich von der Spaltung der zentralen  $C_q-C_q$ -Bindung ableitet.  $C_4$ - oder  $C_{10}$ -Fragmente waren nicht nachweisbar. Dies spricht dafür, daß auch bei allen anderen Verbindungen ausschließlich die zentrale  $C_q-C_q$ -Bindung im Primärschritt gespalten wird. Die Tatsache, daß bei der Thermolyse von **7** kein Alken nachweisbar war, ist vermutlich dadurch verursacht, daß es sich um eine endständige Vinylverbindung handeln würde, die schnell Folgereaktionen eingehen kann.

Die im exp. Teil wiedergegebenen, bei 70 eV aufgenommenen Massenspektren der Kohlenwasserstoffe bestätigen deren geringe Stabilität, da keine Molekül-Ionen, sondern nur Fragment-Ionen registriert wurden. Der  $M^+ / 2$ -Peak war im allgemeinen intensiv, und Peaks größerer Massenzahlen waren nur in geringer Intensität feststellbar.

Im übrigen bestätigten die Fragmentierungsmuster die Konstitution. Es traten jedoch auch Peaks auf, die nicht ohne weiteres zu erklären sind und auf elektronenstoßinduzierte Fragmentierungen und Umlagerungen im Meßgerät hinweisen. So z. B.  $m/e = 57$  (88%) und 43 (78%) aus **2**;  $m/e = 71$  (15% bzw. 11%) und 57 (28% bzw. 100%) aus **3** und **4**;  $m/e = 127$  (1–9%), 85 (16%, 54%, 77%) und 71 (9%, 28%, 22%) aus **5**, **6** und **7**.

Die kinetischen Messungen der Thermolysereaktionen wurden wie früher beschrieben<sup>3,6)</sup> mit der Ampullentechnik unter N<sub>2</sub> und GC-Analyse mit innerem Standard durchgeführt. Bis 250°C wurde ein kommerzieller Thermostat mit Hochtemperaturöl verwendet ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ), darüber ein selbst entwickelter Thermostat mit Zinnschmelze ( $\pm 0.4^\circ\text{C}$ ). Als Solvens und Radikalabfänger dienten Mesitylen oder Tetralin, für **2** Tetradecan mit 1,1-Diphenylethylen als Fänger. Die Abwesenheit von induziertem Zerfall oder Störung durch Käfigrekombination wurde bereits früher<sup>3)</sup> geprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 mit den früher erhaltenen<sup>3)</sup> zusammengefaßt, die Einzelmessungen mit Fehlerrechnung finden sich im exp. Teil. Sie zeigen erneut<sup>2b,3,6)</sup> den ungewöhnlich starken Einfluß der Strukturvariation, d. h. der Gruppengröße auf die thermische Stabilität. Hexamethylethan (**1**) zerfällt bei 470°C mit  $\tau_{1/2} = 1$  h, Octamethylhexan (**7**) dagegen bei 195°C, also bei einer um 275°C niedrigeren Temperatur. Der Unterschied in  $\Delta G^\ddagger$  beträgt 26.3 kcal/mol. Das entspricht einer um den Faktor 10<sup>10</sup> unterschiedlichen Zerfallskonstante.

Tab. 3. Kinetik der Thermolyse hexaalkylierter Ethane (0.1 M)

Ethan	n <sup>a)</sup>	$\Delta T^b)$ [°C]	$k^{300^\circ\text{C}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{rel.}}^{300^\circ\text{C}}$	$\Delta G_{300^\circ\text{C}}^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger c)$	$\Delta S^\ddagger c)$ [Clausius]	$T(t_{1/2} = 1 \text{ h})^d)$ [°C]
<b>1</b> <sup>e)</sup>	—	—	$1.73 \cdot 10^{-10}$	1.0	60	67.4	13	470
<b>2</b> <sup>f)</sup>	5	60	$9.69 \cdot 10^{-9}$	$5.8 \cdot 10^1$	55.3	62.1 $\pm 0.5$	11.9 $\pm 0.7$	424
<b>3</b>	5	40	$4.30 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^2$	53.6	57.8 $\pm 2.6$	7.3 $\pm 3.8$	411
<b>4</b>	6	49	$1.31 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^4$	47.3	62.2 $\pm 0.7$	26.3 $\pm 1.2$	329
<b>5</b>	5	60	$3.39 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^2$	53.9	59.0 $\pm 0.7$	9.0 $\pm 1.0$	412
<b>6</b>	5	60	$1.82 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^3$	51.9	60.7 $\pm 1.0$	15.3 $\pm 1.5$	384
<b>7</b>	6	45	1.45	$8.4 \cdot 10^9$	33.7	44.0 $\pm 1.1$	17.7 $\pm 2.3$	195
<b>8</b>	5	46	$3.05 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^5$	46.1	57.8 $\pm 0.8$	20.4 $\pm 1.3$	321
<b>9</b>	5	60	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^2$	53.8	58.3 $\pm 0.8$	7.9 $\pm 1.1$	412
<b>10</b> <sup>g)</sup>	4	30	$4.21 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^5$	45.7	61.2 $\pm 2.9$	27.0 $\pm 5.0$	315
<b>11</b>	5	60	$8.39 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^3$	50.2	60.2 $\pm 0.5$	17.5 $\pm 0.8$	364
<b>12</b> <sup>h)</sup>	5	50	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^7$	39.3	52.1 $\pm 1.5$	22.4 $\pm 2.9$	250
<b>13</b> <sup>g)</sup>	5	28	$5.57 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^6$	42.8	51.0 $\pm 2.5$	14.4 $\pm 4.5$	285

a) Anzahl der Meßwerte  $k_1$  im Eyring-Diagramm. — b) Temperaturbereich der kinetischen Messungen. — c)  $\pm$  Standardabweichung  $\sigma$ . — d) Temperatur, bei der die Halbwertszeit der Thermolyse  $\tau_{1/2} = 1$  h. — e) Gasphasenmessung aus Lit.<sup>21)</sup>, s. a. Lit.<sup>3)</sup>. — f) Für Vergleichswerte in Octadecan mit Thiophenol als Fänger, s. Lit.<sup>3)</sup>. — g) S. Lit.<sup>3)</sup>, Messungen in n-Alkan-Solvens mit Thiophenol als Abfänger. — h) S. Lit.<sup>1d)</sup>.

Zur Interpretation der Thermolysedaten bevorzugen wir die Werte der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  (300°C), weil sie einem kleineren systematischen Fehler unterliegen als die  $\Delta H^\ddagger$ -Werte<sup>22</sup>). Dies setzt allerdings voraus, daß für die Thermolyse eine isokinetische Beziehung gilt<sup>23</sup>). Zur Prüfung bedienten wir uns des von *Exner*<sup>24</sup>) eingeführten Tests:

$$\lg k(T_2) = a \lg k(T_1) + b$$

bei dem statistisch korrekt geprüft wird, ob die Reaktivitätsreihe temperaturunabhängig ist. Wenn alle Verbindungen 1–13 dabei einbezogen werden sollen, so muß man allerdings – streng genommen nicht ganz korrekt – wegen der stark verschiedenen Zerfallskonstanten  $k$  für 1–13 mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung extrapolierte  $k/T$ -Wertepaare verwenden. Damit ergibt sich für die Extremtemperaturen 200°C und 400°C:

$$\lg k(200^\circ\text{C}) = 1.270 (\pm 0.058) \cdot \lg k(400^\circ\text{C}) - 7.53 (\pm 0.18)$$

mit dem befriedigenden Korrelationskoeffizienten  $r = 0.989$ . Wählt man den korrekten Weg, den *Exner*-Test nur im tatsächlich experimentell zugänglichen Meßbereich anzusetzen, so läßt sich dies für die Verbindungen 2, 3, 5, 6 und 9 bei den Temperaturen 390°C und 435°C durchführen. Damit ergibt sich<sup>2a</sup>):

$$\lg k(390^\circ\text{C}) = 0.986 (\pm 0.057) \cdot \lg k(435^\circ\text{C}) - 1.317 (\pm 0.172)$$

mit  $r = 0.995$ , womit das Vorliegen einer isokinetischen Beziehung nahegelegt wird.

Schwerer entscheiden läßt sich die Frage, ob auch eine isentropische Beziehung vorliegt, weil gemessene  $\Delta S^\ddagger$ -Werte eine relativ große Fehlerbreite besitzen. Bei der Variation von  $\Delta S^\ddagger$  in Tab. 3 ist allerdings kein direkter Zusammenhang mit  $\Delta G^\ddagger$  oder  $T(t_{1/2} = 1 \text{ h})$  zu erkennen. Der Mittelwert  $\Delta S^\ddagger = 16.2 \pm 6.5$  Clausius stimmt aber sehr gut mit dem von *Hellmann*<sup>5</sup>) für die Thermolyse symmetrisch tetraalkylierter Ethane mit  $\Delta S^\ddagger = 15.8$  Clausius festgestellten überein. Demnach scheint es gerechtfertigt, für die Thermolyse symmetrisch tetra- und hexaalkylierter Ethane eine isentropische Beziehung anzunehmen<sup>2b</sup>). Unter dieser Annahme ist auch die Beziehung:

$$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h}) = 10.80 (\pm 0.18) \cdot \Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) - 174.8 (\pm 9.2)$$

mit  $r = 0.9984$  signifikant, und die Diskussion der kinetischen Daten kann anhand von  $\Delta G^\ddagger$ -Werten oder  $T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ -Werten vorgenommen werden.

## Diskussion der Ergebnisse

### Sterische Substituentenkonstanten

In Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>3,6</sup>) wurde als erstes geprüft, ob der Struktureinfluß auf die thermische Stabilität mit Hilfe sterischer Substituentenkonstanten beschrieben werden kann.

Da die Triebkraft der Reaktion hauptsächlich durch die Spannung zwischen den bei der Thermolyse auseinander dissoziierenden Molekülhälften verursacht sein sollte, handelt es sich um einen typischen *f-strain*-Effekt<sup>3,7b,25</sup>). Für derartige Effekte wurde häufig ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln k$  oder  $\Delta G^\ddagger$  einer Reaktion und sterischen Substituentenkonstanten festgestellt<sup>3,4,25</sup>). Eine Besonderheit der Thermolyse gespannter Ethane R–R besteht darin, daß die austretende Gruppe (R) und das Reaktionszentrum (R), das wir als sterisches Widerlager<sup>8</sup>) bezeichnen, identisch sind und sich in der Reaktionsserie *beide* ändern. Eine einfache lineare Beziehung ist daher kaum zu erwarten<sup>3,5</sup>).

Wir bevorzugen aus mehreren Gründen die Korrelation zwischen  $\Delta G^\ddagger$  der Thermolyse und den sterischen Substituentenkonstanten  $\mathcal{S}_f$  der Molekülhälfte  $R^8$ ) (s. Tab. 4 und Abb. 1), die sich aus den Bildungsenthalpien der Alkane  $R-C(CH_3)_3$  ableiten (s. Tab. 4, Fußn. <sup>a)</sup>). Einmal sind von den in dieser Arbeit beschriebenen Ethanen **1**–**13** nur für sechs Vertreter experimentell bestimmte  $E_s^-$ - bzw.  $E_s^+$ -Werte bekannt<sup>26)</sup>, und die früher von uns verwendeten<sup>3,6,7b)</sup>, nach Lit.<sup>4b)</sup> abgeschätzten  $E_s^-$ -Werte zu ungenau.

Tab. 4. Sterische Substituentenkonstanten  $\mathcal{S}_f^{a)}$  und  $E_s^{b)}$  der Molekülhälften  $R = C(R^1, R^2, R^3)$  der Ethane  $R-R$  **1**–**13**

	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$n \beta-C$	$n \gamma-C$	$n \delta-C^c)$	$\mathcal{S}_f^{a)}$	$-E_s^{c)}$
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	0	0	3.82	2.35
<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	0	0	4.36	3.20
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	1	0	4.33	–
<b>5</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	1	1	4.32	–
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	2	0	4.31	–
<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	neo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1	3	0	4.40	3.40
<b>4</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	0	0	5.26	4.46
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2	2	1	6.27	–
<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	0	0	7.48	6.32
<b>11</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	0	0	5.26	–
<b>13</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	0	0	6.28	6.21
<b>12</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3	2	1	7.71	–

a) Differenz von Bildungsenthalpien  $\mathcal{S}_f = \Delta H_f^\circ(R-t-C_4H_9) - \Delta H_f^\circ(R-CH_3) + 8,87$  [ $10^4$  J · mol<sup>-1</sup>]<sup>8)</sup>. – b) Aus exp.  $E_s^-$ -Werten von Dubois<sup>26)</sup>;  $E_s^+ = E_s^- - 0,306 \cdot n \alpha-C^c)$  (s. Lit. <sup>4)</sup>). – c) Anzahl der  $\beta, \gamma$ - bzw.  $\delta$ -ständigen C-Atome in den Resten  $R$  ( $n \alpha-C = 3$ ).

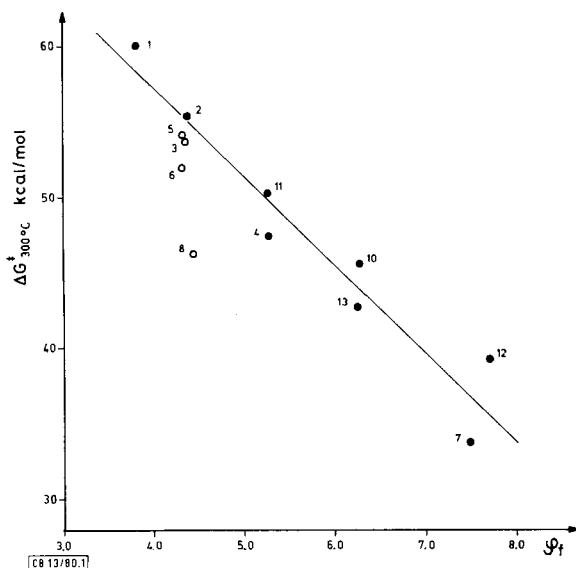


Abb. 1. Vergleich von  $\Delta G^\ddagger$  (300°C) der Thermolyse der Ethane  $R-R$  **1**–**8** und **10**–**13** mit den sterischen Substituentenkonstanten  $\mathcal{S}_f^{8)}$  der Molekülhälften  $R$

Zum anderen haben die  $\mathcal{S}_f$ -Werte den Vorteil, daß sie nur den Enthalpie-Anteil der Vorderseitenspannung erfassen, während  $E_s^{<27>}$ ,  $E_s^{<26>}$  und die davon abgeleiteten  $E_s^c$ -Parameter<sup>4a) zwischen Enthalpie- und Entropie-Effekten nicht unterscheiden<sup>27,28)</sup>.</sup>

Ein weiterer Vorzug der  $\mathcal{S}_f$ -Werte für unseren Zweck liegt darin, daß das sterische Widerlager bei dem zur Definition dienenden Modell auch ein *tert*-Alkylrest ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) ist<sup>8)</sup> im Gegensatz zur Esterhydrolyse, der Definitionsreaktion für  $E_s$ -Konstanten. Dennoch besteht nur für einen Teil der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte in Abb. 1 eine Beziehung mit den  $\mathcal{S}_f$ -Werten (volle Punkte ●). Bei den anderen (offene Kreise ○) (3, 5, 6, 8) unterscheiden sich die  $\mathcal{S}_f$ -Werte kaum, wohl aber die thermische Stabilität. Dies liegt darin, daß sich die Molekülhälften dieser Verbindungen nur durch die Zahl der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Atome unterscheiden. Dies hat auf  $\mathcal{S}_f$  wegen des kleinen sterischen Widerlagers ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) im Definitionsmodell keinen wesentlichen Einfluß, wohl aber auf die Spannung in den Ethanen R – R, weil deren sterisches Widerlager R wesentlich größer ist. Die gleiche Problematik trifft für die Verwendung von  $E_s$ -Konstanten zu (s. Tab. 4,  $E_s^c$  von 2 und 8).

Wir regen daher an, daß bei Diskussionen von f-strain-Effekten der Einfluß des sterischen Widerlagers stärker beachtet wird<sup>8)</sup> (vgl. Lit.<sup>29b)</sup> als dies üblicherweise geschieht (vgl. Lit.<sup>28)</sup>).

## Kraftfeldrechnungen

Wesentlich besser als durch sterische Substituentenkonstanten werden sterische Wechselwirkungen und Spannungseffekte in Kohlenwasserstoffen durch empirische Kraftfeldrechnungen (EFF)<sup>30)</sup> der Ethane selbst erfaßt. Um die mit der Gruppengröße ansteigende Grundzustandsspannung und ihre Beziehung zur thermischen Stabilität für die in dieser Arbeit beschriebenen Alkane der  $C_q - C_q$ -Reihe zu bestimmen, wurden deren Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0(g)$  nach diesem Verfahren berechnet.

Hochgespannte Ethane dieser  $C_q - C_q$ -Reihe liegen außerhalb des Bereichs, der durch die Parametrisierung der gebräuchlichen Kraftfelder abgedeckt wird. In der vorstehenden Arbeit<sup>14)</sup> verglichen wir deshalb für 12 die mit fünf Kraftfeldern erhaltenen Rechenergebnisse mit experimentellen Enthalpie- und Strukturdaten. Mit dem *Allinger*-Kraftfeld MM2<sup>31)</sup> erhielten wir eine sehr gute Übereinstimmung. Früher benutzten wir bei Vertretern der  $C_1 - C_1$ -Reihe<sup>6,17,18)</sup> das Kraftfeld *Engler-Schleyer* (ES)<sup>32)</sup> und *Allinger* (71)<sup>33)</sup> mit den Basiswerten von *DeTar*<sup>29a)</sup> und konnten ebenfalls brauchbare Übereinstimmungen mit experimentellen Daten<sup>7a,17,18)</sup> feststellen.

In der Tab. 5 sind die mit den Kraftfeldern MM2<sup>31)</sup>, ES<sup>32)</sup> und *Allinger* (71)<sup>33)</sup> berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0(g)$  für 1 – 13 und einige weitere, nicht synthetisierte symmetrische hexaalkylierte Ethane aufgeführt. In einigen Beispielen wurden die Werte für die „*anti*“- und die „*gauche*“-Minima berechnet, worauf bei der Diskussion der Strukturen (s. u.) näher eingegangen wird. Aus den Bildungsenthalpien lassen sich die Spannungsenthalpien  $H_S$  berechnen, indem man die Differenz mit den idealen Normalbildungsenthalpien  $\Delta H_f^N$  bildet, die sich z. B. nach der Methode „single conformation“ von *Schleyer*<sup>34)</sup> ergeben. Die  $H_S$ -Werte für 1 – 13 sind ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt.

Die mit den verschiedenen Kraftfeldern errechneten thermodynamischen Daten von 1 – 13 unterscheiden sich um 1.2 bis maximal 6.4 kcal/mol. Das ES-Kraftfeld liefert die höchsten, das *Allinger* (71)-Kraftfeld die niedrigsten Spannungsenthalpien. Experimentelle, d. h. aus den Verbrennungswärmen ermittelte  $\Delta H_f^0(g)$ -Werte liegen nur für 1<sup>35)</sup>



Tab. 5. Durch EFF-Rechnungen berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ(g)$  und Spannungsenthalpien  $H_S$  symmetrisch hexaalkylierter Ethane ( $R^1R^2R^3C_2$ ) [kcal/mol]

Nr. a)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	MM(2 <sup>31</sup> ) - $\Delta H_f^\circ$	H <sub>S</sub>	ES <sup>32</sup> - $\Delta H_f^\circ$	H <sub>S</sub>	Allinger (71) <sup>33</sup> - $\Delta H_f^\circ$	H <sub>S</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	54.0	6.9	53.1	7.8	54.2	6.7
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58.8	12.3(b)	56.3	14.9	59.6	11.5
3	anti	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69.4	12.1(b)	66.7	14.8	70.0	11.5
4	anti	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62.9	22.4	58.9	26.4	64.2	21.1
4	gauche	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63.2	22.1	59.0	26.3	63.4	21.9
5	anti	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80.5	11.2(b)	77.2	14.5	80.5	11.2
6	anti	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78.4	17.2(b)	76.8	18.7	79.6	16.0
6	gauche	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	—	—	79.6	16.0
7	anti	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56.4	45.3	49.9	51.8	56.1	45.6
7	gauche	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	48.7	53.0	—	—
8	anti	CH <sub>3</sub>	neo-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86.6	25.3(b)	84.1	27.8	87.6	24.4
8	gauche	CH <sub>3</sub>	neo-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87.2	24.8(b)	84.9	27.1	87.9	24.1
9	anti	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93.3	12.5	90.8	15.0	93.8	12.1
10	anti	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	71.9	24.5	66.5	30.0	70.5	25.9
11	anti	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61.2	20.3	56.2	25.2	61.4	20.0
11	gauche	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	55.8	25.7	—	—
12	anti	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	71.9	34.8	63.7	43.0	69.1	37.6
13		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59.0	32.6	52.2	39.5	58.8	32.8
		CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	64.6	31.0	—	—
		CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	98.2	24.3	102.3	20.2
		CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95.8	34.4	93.5	36.8	97.8	32.5
		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	c)	6.3	127.9	29.4	104.8

a) Konformation bezüglich R<sup>3</sup>C<sub>3</sub>R<sup>2</sup>. — b) Korrekturinkrement für freie Rotationen um C—C-Bindungen in R<sup>3</sup> addiert (s. exp. Teil). — c) Molekül „dissoziiert“, keine Berechnung möglich.

und **12**<sup>1d)</sup> vor, und weniger präzise Werte sind für **10** und **13**<sup>36a)</sup> bekannt. Wir sind z. Zt. dabei, für weitere Vertreter von **2**–**13** die Verbrennungsenthalpien<sup>36b)</sup> zu bestimmen. Zur Diskussion zwischen Spannungsenthalpie und thermischer Stabilität verwenden wir vorläufig die nach MM2 berechneten Werte der Tab. 5, weil sich dieses Kraftfeld für **1** und **12** am besten bewährt hat<sup>1d)</sup>. In Abb. 2 finden sich die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (300°C) aus Tab. 3 gegen die mit dem Kraftfeld MM2 errechneten Spannungsenthalpien aus Tab. 5 aufgetragen. Man stellt eine erstaunlich gute Korrelation fest.

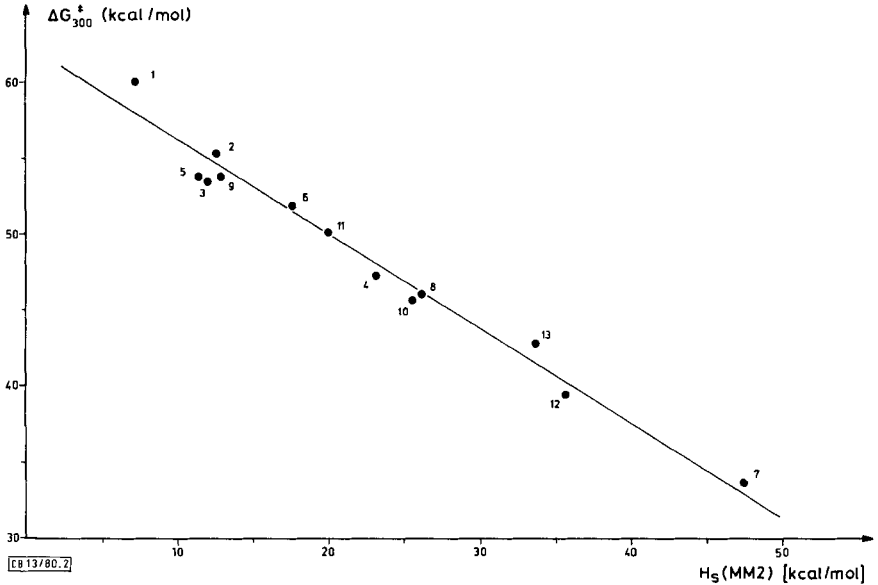


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  (300°C) und der berechneten Spannungsenthalpie  $H_S$  (MM2-Kraftfeld)<sup>31)</sup> der Ethane **1**–**13**

Mit den anderen beiden Kraftfeldern ergeben sich entsprechende Auftragungen. Die Korrelationsgleichungen für die drei Kraftfelder lauten:

$$\text{ES}^{32):} \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 62.6 (\pm 0.7) - 0.54 (\pm 0.03) \cdot H_S \text{ kcal/mol}, r = -0.98.$$

$$\text{Allinger (71)}^{33):} \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 61.7 (\pm 0.7) - 0.61 (\pm 0.03) \cdot H_S \text{ kcal/mol}, r = -0.98.$$

$$\text{MM2}^{31):} \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 62.2 (\pm 0.7) - 0.62 (\pm 0.03) \cdot H_S \text{ kcal/mol}, r = -0.99.$$

Die Qualität der Korrelationen ist also vergleichbar gut. Diese Analyse zeigt, daß die Grundzustandsspannung  $H_S$  der Verbindungen **1**–**13** der entscheidende Faktor ist, der ihre thermische Stabilität bestimmt. Dies ist verständlich, weil im Zuge der Spaltung der zentralen  $C_q - C_q$ -Bindungen die Molekülhälften auseinandertreten und die zentralen C-Atome in den dreibindigen Zustand übergehen. Der damit zunehmende Abstand zwischen den Substituenten reduziert sämtliche abstoßenden Kräfte. Aus den Steigungen der Korrelationsgeraden ( $-0.54$  bis  $-0.61$ ) ergibt sich, daß sich eine Änderung der Spannungsenthalpie  $H_S$  nur zu ca. 60% in einer Änderung von  $\Delta G^\ddagger$  (300°C) bzw.

$\Delta H^\ddagger$  niederschlägt, wie es auch in Lit.<sup>1d)</sup> festgestellt wurde. Wir leiten daraus ab, daß im Übergangszustand der Thermolyse dieser Verbindungen noch ca. 40% der Grundzustandsspannung wirksam bleiben. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bedeutet dies, daß bei der Dimerisierung eines symmetrischen Paares *tert*-Alkylradikale, der Umkehrreaktion der Ethan-Thermolyse von **1** – **13**, zum Erreichen des Übergangszustandes eine Aktivierungsenthalpie aufgebaut werden muß. Diese beträgt demnach 40% der Spannungsenthalpie des Dimers abzüglich der Spannungsenthalpie der *tert*-Alkylradikale. In qualitativer Übereinstimmung damit dimerisieren *tert*-Butylradikale diffusionskontrolliert<sup>37)</sup>, aber sperrige Radikale wie Tri-*tert*-butylmethyl überhaupt nicht, d. h. sie sind beständig<sup>38)</sup>.

Die Abschätzung der Restspannung in den *tert*-Alkylradikalen stößt auf Schwierigkeiten, weil weder thermochemische Daten noch Kraftfelder für Alkylradikale existieren. Als Abschätzung erster Näherung wurden daher die Spannungsenthalpien von Carbenium-Ionen mit dem Kraftfeld von Schleyer<sup>32)</sup> berechnet, die in Tab. 6 aufgeführt sind. Wenn man berücksichtigt, daß bei den Thermolysereaktionen zwei *tert*-Alkylradikale entstehen, so stellt man fest, daß zu den 40% Restspannung im Übergangszustand der Thermolyse die Spannung der Radikale selbst nur maximal 20% beiträgt.

Tab. 6. Nach Schleyer<sup>32b)</sup> berechnete Spannungsenthalpien  $H_S$  *tert*-Carbenium-Ionen  $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}} - \text{R}$  im Vergleich zum Ethan  $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}$

R (Ethan)	$\text{C}_2\text{H}_5$ (2)	i- $\text{C}_3\text{H}_7$ (4)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ (8)	t- $\text{C}_4\text{H}_9$ (7)
$H_S(\text{kcal/mol})$	1.1	1.5	2.0	4.6
% von $H_S(\text{Ethan})$	9%	6%	8%	10%

Aus dem Achsenabschnitt der Korrelationsgeraden in Abb. 1 und  $\Delta \bar{S}^\ddagger = 16$  Clausius (s. o.) ergibt sich für eine spannungsfreie  $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Bindung  $\Delta H^\ddagger$  und damit die Bindungsdissoziationsenthalpie zu 72 kcal/mol.

Mit der gefundenen linearen Beziehung zwischen freier Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  (300 °C) der Thermolyse der  $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Ethane **1** – **13** und deren Spannungsenthalpie wird es möglich, die Zerfallstemperatur  $T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$  noch nicht synthetisierter Vertreter dieser Reihe mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen vorauszusagen (zwischen  $\Delta G^\ddagger$  (300 °C) und  $T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$  besteht eine lineare Beziehung, s. o.). Dies ist um so bedeutsamer, weil auch  $\text{C}_t - \text{C}_t$ -Ethane<sup>2b)</sup> und offenbar auch unsymmetrische gespannte Alkane<sup>1a, 2b, 39)</sup> einer analogen Beziehung gehorchen. Dieses Verfahren läßt sich sogar auf phenyl- und cyansubstituierte Ethane ausdehnen, wobei wegen des Resonanzeffektes der entstehenden Radikale allerdings andere Korrelationen auftreten<sup>1c, e, 36b, 40)</sup>.

So läßt sich z. B. voraussagen, daß Hexaisopropylethan bei Raumtemperatur nicht existenzfähig ist, weil die berechnete Spannungsenthalpie  $H_S = 128$  kcal/mol (ES)<sup>32)</sup> bzw. 105 kcal/mol (Allinger-71)<sup>33)</sup> die Dissoziationsenthalpie einer CC-Bindung übersteigt, und das Ethan damit wahrscheinlich eine höhere Enthalpie besitzt als zwei Triisopropylmethyl-Radikale. Mit dem Kraftfeld MM2<sup>31)</sup> wurde sogar kein Minimum mehr auf der Potentialhyperfläche gefunden<sup>41)</sup>. Die große Differenz der mit den ver-

schiedenen Kraftfeldern berechneten Spannungsenthalpien in diesem Beispiel zeigt, daß die Kraftfelder für Verbindungen so hoher Spannungsenthalpien überfordert sind.

Trägt man die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  des Ethan-Zerfalls aus Tab. 3 gegen die Spannungsenthalpie  $H_S$  (MM2)<sup>31)</sup> auf, so stellt man erneut eine lineare Beziehung fest<sup>2a)</sup>, deren einzelne Punkte allerdings wesentlich stärker streuen. Dies liegt an der größeren Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung von  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  als von  $\Delta G^\ddagger$ , der Thermolysereaktion. Eine wichtige Aussage ist jedoch die Feststellung, daß die graphisch ermittelte Steigung der Korrelation wieder  $-0.6$  ist und der Achsenabschnitt bei  $72$  kcal/mol liegt in guter Übereinstimmung mit den oben aufgezeigten Korrelationen zwischen  $\Delta G^\ddagger$  und  $H_S$ . Dies ist eine weitere Stütze für die Annahme einer isentropischen Beziehung für die Thermolysereaktion.

### Spannung und Struktur

Außer den Bildungsenthalpien bzw. Spannungsenthalpien liefern Kraftfeldrechnungen auch detaillierte Aussagen über die Struktur<sup>30)</sup>, d. h. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sowohl für die Vorzugskonformation als auch für Nebenminima der Potentialfläche. Damit ist eine weitere Prüfung der Rechenergebnisse durch experimentelle Daten möglich.

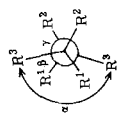
Von den Verbindungen **1** – **13** ist nur für **12** eine Röntgenstrukturanalyse<sup>1d)</sup> und für **1** eine durch Elektronenbeugung erhaltene Struktur<sup>42)</sup> bekannt. Die Strukturbestimmung von **7** durch Elektronenbeugung ist nicht gelungen<sup>43)</sup>.

Bei dem Vergleich der durch Kraftfeldrechnungen einerseits und durch Strukturanalyse andererseits ermittelten Strukturdaten für *meso*-**12**<sup>1d)</sup> zeigte sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung in Bindungslängen und -winkeln sowie Torsionswinkeln. Von den u. a. verwendeten Kraftfeldern ES, *Allinger* (71) und MM2 lieferte das letztere eindeutig die besten Voraussagen. Das gleiche wurde für Hexamethylethan festgestellt (s. a. Lit.<sup>31)</sup>). Insbesondere bei den Bindungslängen erweist sich das MM2-Kraftfeld als eindeutig überlegen. Ursache hierfür ist, daß das Potential für die nichtbindenden Wechselwirkung in den verschiedenen Kraftfeldern unterschiedlich „hart“ angesetzt ist. Da demnach die mit dem Kraftfeld MM2<sup>31)</sup> berechneten Strukturdaten am verlässlichsten sind, führen wir für die Diskussion des Zusammenhangs zwischen Struktur und Spannung in Tab. 7 nur die wichtigsten der mit diesem Kraftfeld berechneten Daten für die Verbindungen **1** – **13** auf.

*n*-Alkane bevorzugen die *anti*- vor der *gauche*-Konformation. Der Energieunterschied beträgt etwa  $0.8$  kcal/mol pro *gauche*-Wechselwirkung<sup>44)</sup>. Symmetrische tetraalkyl-substituierte Ethane  $R^1R^2CHCHR^1R^2$  besitzen im Energieminimum eine *gauche*-Anordnung<sup>18,1b,e)</sup>, weil diese Konformation starke Winkeldeformationen gestattet, die zu einer Reduzierung nichtbindender abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Resten an den beiden Ethan-C-Atomen führen (vgl. Lit.<sup>1c,e)</sup>). Die Deformation von Bindungs- und Torsionswinkeln ist generell energetisch billiger als die Bindungsdehnung. Der Extremfall an Verzerrung wird im symm. Tetra-*tert*-butylethan erreicht, bei dem eine stark deformierte ecliptische Konformation als Energieminimum angetroffen wurde<sup>17)</sup>. Der Energieunterschied zwischen *gauche*- und *anti*-Konformation beträgt in dieser Reihe daher in Abhängigkeit von der Gruppengröße ca.  $0.4$  –  $26$  kcal/mol<sup>18,1b,e)</sup>, vgl. Lit.<sup>1c)</sup>.

Tab. 7. Ausgewählte Strukturdaten der Eihane 1-13 [(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>C-)]<sub>2</sub> nach EFF-Rechnung mit dem Kraftfeld MM2<sup>31)</sup>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Punkt- gruppe	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [grad]			Torsionswinkel  ΔΘ  [grad] <sup>a)</sup>		
				C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub>	C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>3</sup> )	C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>1</sup> ) C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>2</sup> )	C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>3</sup> )	C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>1</sup> ) C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>2</sup> ) C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>3</sup> )	C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>1</sup> ) C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>2</sup> ) C <sub>q</sub> -C <sub>α</sub> (R <sup>3</sup> )	α	β
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	157.2	154.9	112.0	112.0	-	166.3	46.3	73.7
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	158.7	155.0	111.2 111.0	111.6	117.7	162.2	42.2	76.5
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	158.8	155.8	111.2 110.9	111.4	118.1	162.4	42.4	76.3
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	160.1	157.8	112.6 108.7	113.9	116.1 115.3	166.2	43.3	72.0
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	158.8	115.8	111.3 110.9	111.4	118.0	163.1	43.0	75.6
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	159.2	156.1	111.2 110.7	111.4	120.2	163.3	43.6	74.3
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	164.1	162.1	111.9 108.2	119.9	112.7 114.4, 116.2	180.0	55.5	58.4
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	160.6	156.5	110.0 110.2	111.2	126.5	162.6	43.0	74.5
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	158.9	155.9	111.4 110.9	111.4	118.2	163.1	43.0	75.6
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	160.4	158.3	112.3 108.8	113.7	115.8 116.1	168.4	45.2	69.4
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	160.1	156.7	110.3 111.6	113.4	120.6	160.8	44.1	74.4
12 <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	163.0	159.2	107.3 112.0	112.3	117.3 116.5	180.0	58.2	57.4
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	C <sub>2</sub>	163.5	156.4	109.3 108.6	115.8	122.3 <sup>e)</sup>	152.3	34.0	90.0

a) Siehe Newman-Projektion der C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>-Bindung. - b) ΔΘ(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>) ca. 180°. -c) *meso*-Konfiguration, s. Lit.<sup>10)</sup>. - b) ΔΘ(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>) = 66.2°. -e) C<sub>q</sub>-C<sub>α</sub>(R<sup>1</sup>)-C<sub>β</sub>(R<sup>1</sup>) = 121.6°.

Eine entsprechende Winkeldeformation ist bei hexaalkylierten Ethanen nicht zu erwarten, weil am Ethanskelett keine H-Atome gebunden sind, die für das Ausweichen der Alkylseitenketten durch Winkeldeformation Platz lassen. Entsprechend zeigen die  $C_q-C_q-C_\alpha$ -Winkel zu den Resten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  durchweg „normale“ Werte ( $109-113^\circ$ ). Nur der *tert*-Butylrest in 7:  $C_q-C_q-C_\alpha(R^3) = 120^\circ$  und eine Ethylgruppe in 13:  $C_q-C_q-C_\alpha(R^3) = 116^\circ$  weichen stärker der besonders hohen Spannung in diesen beiden Molekülen aus.

Die Repulsion zwischen den Molekülhälften führt in besonders starkem Maße zur Dehnung der zentralen  $C_q-C_q$ -Bindung. In Abb. 3 ist zu erkennen, daß für die Verbindungen 1–13 eine lineare Beziehung zwischen Spannungsenthalpie und Bindungslänge, beides mit dem Kraftfeld MM2 berechnet, existiert. Die Bindungslängen der  $C_q-C_q$ -Verbindungen sind daher auch wesentlich länger als die von  $C_t-C_t$ -Alkanen gleicher Spannung.

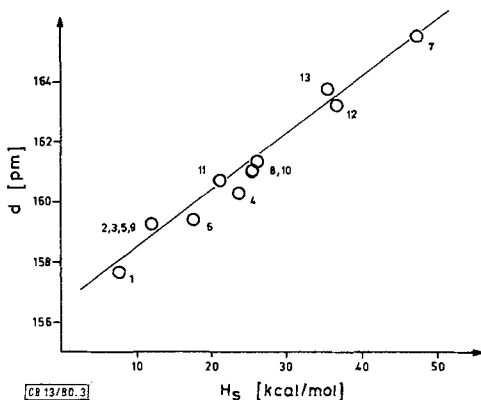


Abb. 3. Beziehung zwischen der zentralen  $C_q-C_q$ -Bindungslänge und der Spannungsenthalpie der hexaalkylierten Ethane 1–13 (MM2<sup>31</sup>)-Rechenergebnisse)

Dies zeigt sich z. B. beim Vergleich der zentralen Bindungslänge von *meso*-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan<sup>18)</sup> ( $H_S = 34.5$  kcal/mol,  $d = 158.4$  pm) und 12 ( $H_S = 34.8$  kcal/mol,  $d = 163.0$  pm) oder dem von Tetra-*tert*-butylethan ( $H_S = 57.7$  kcal/mol,  $d = 160.4$  pm)<sup>17b)</sup> und 7 ( $H_S = 45.3$  kcal/mol,  $d = 164.1$  pm) (alle Werte berechnet mit MM2).

Als weiteres charakteristisches Strukturmerkmal besitzen die Ethane 2–13 alle mindestens einen stark aufgeweiteten Bindungswinkel am  $\alpha$ -C-Atom ihrer Alkylseitenketten ( $\theta \geq 116^\circ$ ). Der größte Winkel ( $C_q-C_\alpha-C_\beta = 126.5^\circ$ ) findet sich in den neo-Pentylgruppen von 8 (s. Tab. 7). Letzterer dürfte damit noch größer sein als der  $C_q-CH_2-C_q$ -Winkel im 2,2,4,4-Tetramethylpentan, für den wir mit dem MM2-Kraftfeld einen Wert von  $124.9^\circ$  errechnet haben. Nach Elektronenbeugungsexperimenten wurde für dieses Pentan ein  $C_q-CH_2-C_q$ -Winkel von  $125-128^\circ$  angegeben<sup>45)</sup>.

Eine interessante Feststellung aus Tab. 7 ist, daß auch der Torsionswinkel  $\alpha$ , außer bei 7 und 12, vom Idealwinkel  $180^\circ$  maximal sogar um  $27^\circ$  abweicht, wie es bei Hexa-

methylethan (**1**) auch experimentell festgestellt wurde<sup>42)</sup>. Keines der hexasubstituierten Ethane mit mindestens vier gleichen Substituenten nimmt in der *anti*-Konformation die höchstmögliche Symmetrie an ( $D_{3d}$  bei **1** und  $C_{2h}$  bei **2**–**11, 13**). Allen diesen Ethanen fehlt die Spiegelsymmetrie; sie gehören zur  $D_3$ - bzw.  $C_2$ -Punktgruppe. Mit Hilfe von Molekülmodellen erkennt man, daß diese Abweichung von der Spiegelsymmetrie zu einer Verringerung der H,H-Abstände zwischen den Alkylseitenketten führen kann.

Bei einigen Verbindungen wurden auch die Spannungsenthalpien von *gauche*-Konformeren berechnet, die sich nur wenig von denen der *anti*-Konformeren unterscheiden. Für **8** errechnet sich ein Unterschied von 0.3–0.7 kcal/mol, während Anderson<sup>46a)</sup> NMR-spektroskopisch bei  $-59^\circ\text{C}$  44 cal/mol Unterschied zugunsten der *anti*-Konformation fand<sup>46b)</sup>. Für die gespannte Verbindung **7** errechnet sich eine Stabilisierung der *anti*-Konformation gegenüber *gauche* um 1.2 kcal/mol. NMR-Spektroskopisch war bei  $-48^\circ\text{C}$ <sup>47)</sup> bzw.  $-123^\circ\text{C}$ <sup>48)</sup> nur das *anti*-Konformere nachweisbar.

Über die experimentelle Bestimmung der Konformationsgleichgewichte und der Rotationsbarrieren sowie Versuche, diese aus EFF-Rechnungen<sup>46b)</sup> abzuschätzen, wird gesondert berichtet<sup>49)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Fritz Schillinger für experimentelle Mitarbeit und Herrn Dr. D. Hunkler sowie Herrn Prof. H. Fritz für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte benützt: IR-Spektrophotometer 421, Perkin-Elmer, und IR 5 A, Beckman. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer Varian T 60, A 56/60 EM 390 und Spektrometer Bruker HXR180; <sup>13</sup>C-NMR-Spektrometer Bruker HXR180 und Varian XL100. Massenspektrometer SM1, Varian MAT. Die gaschromatographischen Messungen wurden mit Fraktometern F20B und F22(FID) mit Integratoren, Minigrator der Fa. Spectra Physics, und Autolab durchgeführt. Für die Thermolysen wurde ein Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) der Fa. Lauda mit den elektronischen Reglern R10, R20 und R30 sowie über  $300^\circ\text{C}$  ein elektronisch gesteuerter, mit einer Zinnschmelze gefüllter Thermostat<sup>50)</sup> verwendet.

### 1. Präparative Arbeiten

#### 3,3,4,4-Tetramethylhexan (2)

*3,3,4,4-Tetramethyl-2-hexanon*: Zu einer Lösung von 20.5 g (0.13 mol) 3-Methyl-2-trimethylsilyloxy-2-buten<sup>51)</sup> und 14.0 g (0.13 mol) 2-Chlor-2-methylbutan in 75 ml frisch destilliertem absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Stickstoff bei  $-45^\circ\text{C}$  innerhalb 1 min 25 g (14.5 ml, 0.13 mol) frisch destilliertes  $\text{TiCl}_4$  in 80 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Das Gemisch färbte sich sofort dunkelviolett. Nach 1 h wurde mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und auf 600 ml Eiswasser gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Produkt wurde an einer Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. 7.1 g (35%), Sdp.  $79-80^\circ\text{C}/14$  Torr.

IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1693\text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.68-0.97$  (überlagerte s und t,  $J = 7.8$  Hz, 9H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.03 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$ ), 1.31 (q,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.69 H 12.98

*3,3,4,4-Tetramethyl-2-hexanon-tosylhydrazon*: 6.0 g (38 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-2-hexanon und 7.5 g (0.04 mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid<sup>52)</sup> in 12 ml Ethanol wurden 60 h unter Rühren gekocht. Beim Abkühlen fiel das Produkt kristallin an. Es wurde abgesaugt, aus Methanol umkristallisiert und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Ausb. 6.6 g (54%), Schmp. 128 °C (aus Methanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.5-1.5$  (überlagerte Signale, s bei 0.65, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}=\text{N}$ , s bei 1.01, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ , Rest: 5H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ), 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.53 (m, symm., 4H, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (324.1) Ber. C 62.95 H 8.64 N 8.64 S 9.87

Gef. C 62.93 H 8.94 N 8.68 S 9.97

*3,3,4,4-Tetramethyl-1-hexen*: Zu 6.6 g (20 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-2-hexanon-tosylhydrazon in 200 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff 20 ml (0.04 mol) Methylolithium-Lösung (2 M in Ether) getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, und das Gemisch färbte sich gelbgrün. Es wurde 1 h gekocht und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Mit ca. 30 ml Wasser wurde der Ansatz hydrolysiert und der Niederschlag gelöst. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, zweimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck wurden 4.7 g braunes Öl isoliert, das in Ether über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch) filtriert wurde und 3.0 g farblose Flüssigkeit ergab. Destillation unter vermindertem Druck ergab 1.9 g (68%) reines Produkt mit Sdp. 76 °C/43 Torr.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3082  $\text{cm}^{-1}$  (=CH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.78$  (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}=\text{}$ ), 0.93 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ ), 0.6–0.9 (überdecktes t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.31 (q,  $J = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.7–5.0 und 5.7–6.0 (m, 3H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (140.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.73 H 14.27

*3,3,4,4-Tetramethylhexan (2)*: 2.1 g (15 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1-hexen wurden in 150 ml Eisessig mit 1.0 g  $\text{PtO}_2$ -Katalysator (Fa. Engelhardt) hydriert (100 at, 24 h, 25 °C). Die filtrierte Lösung wurde auf 250 ml Wasser gegossen, mit *n*-Pentan extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abdestillieren des Pentans bei Normaldruck wurden 1.8 g Öl gewonnen, das in Petrolether (30–50 °C) über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) filtriert wurde. Die erhaltenen 1.5 g klares Öl wurden in eine gekühlte Vorlage unter vermindertem Druck destilliert. Ausb. 1.15 g (54%), Sdp. 87 °C/50 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.75$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 0.81 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.28 (q,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 113$  (12%,  $\text{M}^+ - \text{Et}$ ), 71 (100%,  $\text{M}^+ / 2$ ), 70 (86%), 57 (88%), 43 (78%), 29 (20%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  (142.3) Ber. C 84.41 H 15.59 Gef. C 84.55 H 15.34

#### *Darstellung der Kohlenwasserstoffe durch Grignard-Kupplung*

*Allgemeine Vorschrift*: Die verwendeten *tert*-Alkylchloride wurden nach *Brown*<sup>11)</sup> aus den Carbinolen in absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einer stöchiometrischen Menge HCl-Gas bei –10 bis 0 °C gewonnen. Nach Abpumpen des restlichen HCl und Abtrennen des entstandenen Wassers im Scheidetrichter wurde rasch mit Eiswasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abdestilliert. Das Chlorid wurde unter reduziertem Druck destilliert. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch das NMR-Spektrum und wenn möglich durch GC. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 und 87%.

Zur Dimerisierung wurden 1.0 mol Magnesium in 50 ml frisch entwässertem THF mit 2.0 mol *tert*-Alkylchlorid in 50 ml THF unter Rühren und Sieden versetzt. Gelegentlich war es erforderlich, das Magnesium durch Zusatz von 10% 1,2-Dibromethan zu aktivieren. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde mit 2 N HCl versetzt, bis zwei klare Phasen entstanden. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde mit Petrolether (30–50 °C) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel wurden über eine kurze Kolonne abdestilliert.



Der Rückstand wurde i. Vak. einer Blitzdestillation unterworfen und in Petrolether (30–50°C) durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, Aktivität I) filtriert. Das eingeeengte Rohprodukt wurde mehrmals mit konz. Schwefelsäure p. a. geschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und in einer 1.5-m-Drehbandkolonne bis zur GC-Reinheit fraktioniert.

**4,4,5,5-Tetramethyloctan (3):** Ausb. 1.6 g (2.2%), Sdp. 83°/11 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.77$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2-$ ), 1.20 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 15.38$  (q, 2C,  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2-$ ), 17.97 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 21.20 (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 38.09 (s, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 38.95 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 127$  (3.5%), 85 (100%),  $\text{M}^+ / 2$ , 84 (27%), 71 (15%), 57 (28%), 43 (34%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (170.3) Ber. C 84.71 H 15.29 Gef. C 84.69 H 15.39

**2,3,3,4,4,5-Hexamethylhexan (4):** Ausb. 1.0 g (1.9%), Sdp. 68°C/2.5 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ )<sup>53</sup>:  $\delta = 0.80$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ ), 0.89 (d,  $J = 6.5$  Hz, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.92 (m,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )<sup>53</sup>:  $\delta = 21.10$  (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2$ ), 21.85 (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 32.37 (d, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 41.49 (s, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 127$  (6%), 99 (7%), 85 (46%),  $\text{M}^+ / 2$ , 84 (18%), 71 (11%), 57 (100%), 43 (45%), 41 (18%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (170.3) Ber. C 84.71 H 15.29 Gef. C 84.49 H 15.21

**5,5,6,6-Tetramethyldecen (5):** Ausb. 2.9 g (1.7%), Sdp. 108°C/10 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.78$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 0.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3-$ ), 1.22 (m, 12H,  $-\text{[CH}_2]_3-$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 14.32$  (q, 2C,  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3-$ ), 21.26 (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 24.12 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 27.22 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 36.20 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 38.09 (s, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 141$  (3%), 99 (26%),  $\text{M}^+ / 2$ , 98 (45%), 85 (8%), 70 (16%), 57 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  (198.4) Ber. C 84.85 H 15.15 Gef. C 84.55 H 15.04

**2,4,4,5,5,7-Hexamethyloctan (6):** Ausb. 1.3 g (1.3%), Sdp. 101–102°C/11 Torr, Schmp.  $\approx 20^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.79$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 0.90 (d,  $J = 6.3$  Hz, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.12 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (sept. höherer Ordn.,  $J = 6.3$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 21.29$  (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 24.25 (d, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 26.03 (q, 4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 38.96 (s, 2C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 44.92 (t, 2C,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 141$  (7%), 99 (71%),  $\text{M}^+ / 2$ , 98 (44%), 85 (54%), 71 (28%), 57 (100%), 43 (63%), 29 (7%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  (198.4) Ber. C 84.85 H 15.15 Gef. C 84.79 H 15.25

**Octamethylhexan (7):** Ausb. 0.4 g (0.7%), Sdp. 102°C/12 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.03$  (s, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.00 (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 22.66$  (4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 29.92 (6C,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 41.36 (2C,  $\text{C}_q$ ), 46.45 (2C,  $\text{C}_q$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 141$  (9%), 127 (9%), 99 (100%),  $\text{M}^+ / 2$ , 98 (67%), 85 (77%), 69 (37%), 43 (60%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  (198.4) Ber. C 84.85 H 15.15 Gef. C 84.88 H 15.22

**2,2,4,4,5,5,7,7-Octamethyloctan (8)<sup>46a</sup>:** Ausb. 3.9 g (5.1%), Sdp. 122°C/12 Torr, Schmp.  $\approx 10^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ )<sup>45a</sup>:  $\delta = 0.93$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 1.00 (s, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.25 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 22.08$  (4C,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 32.26 (2C), 32.36 (6C,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 41.14 (2C), 48.08 (2C,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}/-48^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22.18$ , 21.63, 21.24 (2:1:2,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  der *anti*- und *gauche*-Konformeren). – MS (70 eV):  $m/e = 155$  (2%), 113 (8%),  $\text{M}^+ / 2$ , 112 (8%), 57 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (226.4) Ber. C 84.95 H 15.05 Gef. C 84.91 H 15.16

**2,5,5,6,6,9-Hexamethyldecen (9):** Das Produkt konnte nicht vollständig rein isoliert werden (GC: 95%). Ausb. 0.90 g (0.8%), Sdp. 125°C/11 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.75$  (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ ), 0.88 (d,  $J = 6.6$  Hz, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.00–1.26 (m, 8H,  $-\text{[CH}_2]_2-$ ), 1.28–1.52 (sept,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 21.23$  (q, 4C,

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 22.90 (q, 4C, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 29.22 (d, 2C, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 34.02 (t, 4C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 38.00 (s, 2C, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). – MS (70 eV): *m/e* = 155 (3%), 113 (20%, M<sup>+</sup>/2), 112 (30%), 99 (6%), 85 (9%), 71 (40%), 57 (100%), 43 (19%).

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (226.4) Ber. C 84.95 H 15.05 Gef. C 84.88 H 15.12

*Darstellung der Kohlenwasserstoffe durch Photolyse von tert-Azoalkanen:* Die Darstellung der *tert*-Azoalkane erfolgte wie beschrieben aus den entsprechenden Chlorazoverbindungen mit Trialkylaluminium<sup>12,54</sup>). Zur Photolyse wurden 30 g der Azoverbindung in 750 ml Benzol unter Wasserkühlung mit einem 1000-W-Quecksilberhochdruckbrenner bis zur Entfärbung (ca. 12 h) bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation und Drehbandfraktionierung. Folgende Ausbeuten wurden erzielt: **4**: 2.5%; **7**: 1.6%.

*3,4-Diethyl-3,4-dimethylhexan (11):* Ausb. 4.2 g (5.5%), Sdp. 98 °C/14 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 0.78 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>) und 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), zus. 18H; 1.28–1.63 (m, 8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 10.48 (q, 4C, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 19.48 (q, 2C, CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 27.87 (t, 4C, CH<sub>2</sub>), 41.34 (s, 2C, C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 141 (12%), 85 (96%, M<sup>+</sup>/2), 84 (74%), 71 (81%), 57 (49%), 43 (100%).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> (170.3) Ber. C 84.65 H 15.35 Gef. C 84.63 H 15.15

*3,3,4,4-Tetraethylhexan (13)<sup>3)</sup>:* Ausb. 11.6 g (5.3%), Sdp. 123 °C/14 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 0.87 und 0.86 (dt, *J* = 7.2 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 und 1.50 (dq, *J* = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: s. Lit.<sup>3)</sup>.

## 2. Analyse der Thermolyseprodukte

Eine Lösung von ca. 30 ± 0.1 mg des Kohlenwasserstoffs in 0.1 ml des eventuell mit dem Abfänger versetzten Lösungsmittels wurden in einer Glasampulle entgast, unter N<sub>2</sub> abgeschmolzen und 10 Halbwertszeiten im Thermostaten erhitzt. Die mit flüssigem Stickstoff eingefrorene Ampulle wurde geöffnet und mit einem geeigneten n-Alkan als Standard für die GC versetzt (± 0.1 mg). Direkt anschließend wurde die quantitative GC-Analyse mehrfach durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

## 3. Durchführung der kinetischen Messungen

Jeweils 0.15 ml der ca. 0.1 M Stammlösung des Kohlenwasserstoffs und eventuell Radikalabfängers wurden mit einer Mikropipette jeweils in eine Ampulle gefüllt, entgast und unter N<sub>2</sub> abgeschmolzen. Für jede Kinetik wurden 7–10 Ampullen über 2–3 Halbwertszeiten thermolysiert und dann schnell abgekühlt. Die erste, nach ca. 5 min aus dem Thermostaten entnommene Ampulle diente als Nullprobe (*t* = 0). Nach Öffnen der Ampullen wurde ein geeignetes in Ethanol gelöstes n-Alkan mit der Mikropipette als GC-Standard zugefügt, so daß die Peakfläche von Standard und Kohlenwasserstoff von vergleichbarer Größe waren. Direkt anschließend erfolgte die gaschromatographische Konzentrationsbestimmung. Die Auswertung erfolgte nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung, die statistische Fehlerrechnung mit einem Rechenprogramm. Die Ergebnisse sämtlicher Messungen finden sich in Tab. 8.

## 4. Kraftfeldrechnungen

Mit dem Programm STRAIN 65<sup>55,17a)</sup> wurde für die angegebenen Konformere von **1–13** die Struktur minimaler Energie mit dem „pattern-search“<sup>56)</sup>-Verfahren gesucht.

Aus der erhaltenen sterischen Energie wurden durch Addition der Basiswerte die Bildungsenthalpien erhalten, die in Tab. 5 aufgeführt sind. Bei dem *Engler-Schleyer*-<sup>32)</sup> und dem *Allinger* (71)<sup>33)</sup>-Kraftfeld wurden dazu die verbesserten Basiswerte<sup>29a)</sup> benutzt. Nach dem Schema

Tab. 8. Kinetische Verfolgung der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe

Nr.	Solvens/Fänger	$T$ [°C]	$k \cdot 10^4$ [s <sup>-1</sup> ]	$\sigma \cdot 10^{6(a)}$ [s <sup>-1</sup> ]	$r^{b)}$	$t_{1/2}$ [h]
2	Tetradecan/1,1-Diphenylethylen	385.0	0.129	0.29 (2.3)	0.9982	14.9
		400.0	0.386	0.44 (1.1)	0.99948	4.99
		415.0	1.03	2.02 (1.9)	0.9988	1.86
		430.0	2.93	3.98 (1.4)	0.99945	0.66
		445.0	7.45	9.57 (1.3)	0.99950	0.26
3	Mesitylen	390.0	0.51	2.75 (5.4)	0.9941	3.8
		400.0	0.94	1.93 (2.1)	0.99916	2.05
		410.0	1.77	1.07 (0.6)	0.99993	1.09
		420.0	3.03	3.37 (1.1)	0.99969	0.64
		430.0	6.87	23.2 (3.4)	0.9972	0.28
4	Mesitylen	288.0	0.028	0.06 (2.1)	0.9982	70
		295.4	0.082	0.12 (1.5)	0.99966	23.6
		304.0	0.20	0.50 (2.6)	0.9982	9.7
		315.6	0.59	1.60 (2.7)	0.9985	3.3
		325.5	1.32	3.02 (2.3)	0.9987	1.46
		336.9	3.71	6.25 (1.7)	0.99929	0.52
5	Mesitylen	375.0	0.15	0.30 (2.0)	0.9986	12.9
		390.0	0.46	1.21 (2.6)	0.9973	4.2
		405.0	1.24	2.57 (2.1)	0.9983	1.55
		421.0	3.34	11.1 (3.3)	0.9967	0.58
		435.0	8.19	36.4 (4.4)	0.9932	0.23
6	Mesitylen	345.0	0.095	0.39 (4.2)	0.9940	20.3
		360.0	0.32	0.23 (0.7)	0.99988	5.9
		375.0	0.90	1.83 (2.0)	0.9984	2.2
		390.0	2.87	6.31 (2.2)	0.9983	0.67
		405.0	8.50	10.1 (1.2)	0.99958	0.22
7	Tetralin	153.2	0.017	0.10 (6.0)	0.9928	116
		164.0	0.059	0.48 (6.8)	0.985	32.6
		174.2	0.22	0.16 (0.7)	0.99981	8.8
		182.8	0.61	1.10 (1.8)	0.9989	3.2
		191.0	1.18	1.60 (1.3)	0.99956	1.63
8	Tetralin	197.9	2.52	1.90 (0.7)	0.99988	0.86
		279.1	0.043	0.10 (2.3)	0.9987	44.6
		289.6	0.12	0.46 (3.7)	0.9957	15.9
		300.0	0.29	0.85 (2.9)	0.9983	6.7
		310.5	0.77	1.50 (1.9)	0.99905	2.5
9	Mesitylen	325.1	2.72	3.15 (1.2)	0.99960	0.7
		375.0	0.16	0.33 (2.0)	0.9990	11.9
		390.0	0.46	0.82 (1.8)	0.9987	4.2
		405.0	1.25	1.20 (1.0)	0.99972	1.6
		420.0	3.07	7.9 (2.6)	0.9974	0.63
11	Mesitylen	435.0	8.43	11.7 (1.4)	0.99932	0.23
		325.0	0.078	0.12 (1.6)	0.99902	24.6
		340.0	0.29	0.32 (1.1)	0.99951	6.6
		355.0	0.93	0.84 (0.9)	0.99972	2.1
		370.0	3.05	5.0 (1.7)	0.9989	0.63
		385.0	8.76	13.6 (1.6)	0.9916	0.22

a) Standardabweichung, absolut (%). — b) Korrelationskoeffizient.

des Kraftfeldes MM2<sup>31</sup>) sind zu den so erhaltenen Enthalpiedaten für jede C – C-Bindung mit unbehinderter Rotation ( $E_{\text{rot}} < 7$  kcal/mol) 0.36 kcal/mol zu addieren (ausgenommen C – CH<sub>3</sub>-Bindungen). Um diesem etwas willkürlichen Verfahren<sup>31b</sup>) gerecht zu werden, wurde nur für CC-Bindungen in den Seitenketten der Tetramethylethane mit primären Alkylresten ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{prim. Alkyl}$ ) jeweils dieser Betrag pro C – C-Bindung addiert (**2**: 0.72, **3**, **6** und **8**: 1.44 und **5**: 2.16 kcal/mol). Zur Errechnung der Spannungsenthalpie ( $H_S$ ) wurden einheitlich die spannungsfreien Inkremente von *Schleyer*<sup>34)</sup> benutzt.

## Literatur

- 1) 1a) X. Mittel.: *C. Rüchardt* und *S. Weiner*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1311. – 1b) XI. Mittel.: *S. G. Baxter, H. Fritz, G. Hellmann, B. Kitschke, H. J. Lindner, K. Mislow, C. Rüchardt* und *S. Weiner*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4493 (1979). – 1c) XII. Mittel.: *H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty* und *K. Mislow*, *Chem. Ber.* **113**, 1867 (1980). – 1d) XIII. Mittel.: *H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke* und *H. J. Lindner*, *Chem. Ber.* **113**, 3441 (1980), vorstehend. – 1e) Übersicht: *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980).
- 2) 2a) Aus der Dissertation *R. Winiker*, Univ. Freiburg 1979. – 2b) Teilweise vorveröffentlicht: *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).
- 3) *H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **110**, 878 (1977).
- 4) 4a) *C. K. Hancock, E. A. Meyers* und *B. Y. Yager*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4211 (1961). – 4b) *T. Fujita, C. Takayama* und *M. Nakajima*, *J. Org. Chem.* **38**, 1623 (1973).
- 5) Dissertation *G. Hellmann*, Univ. Freiburg 1977.
- 6) *G. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).
- 7) 7a) *G. Kratt, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, unpublizierte Ergebnisse. – 7b) Dissertation *H.-D. Beckhaus*, Univ. Freiburg 1975.
- 8) 8a) *H.-D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **90**, 633 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 594 (1978). – 8b) *H.-D. Beckhaus* und *J. Geiselmann*, Publikation in Vorbereitung.
- 9) *C. Rüchardt*, *Zh. Vses. Khim. Obshchest.* **XXIV**, 121 (1979) [*Chem. Abstr.* **91**, 4705 k (1979)].
- 10) *C. Rüchardt*, *Top. Current Chem.* **88**, 1 (1980).
- 11) *H. C. Brown* und *M.-H. Rei*, *J. Org. Chem.* **31**, 1090 (1966).
- 12) *W. Duismann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1348.
- 13) *M. T. Reetz* und *W. F. Maier*, *Angew. Chem.* **90**, 50 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 48 (1978).
- 14) *T. H. Chan, I. Paterson* und *J. Pinsonnault*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4183.
- 15) *R. T. Reetz* und *K. Schweltnus*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1455.
- 16) *L. P. Lindeman* und *J. Q. Adams*, *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971), s. a. *J.-E. Dubois* und *J.-P. Doucet*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2905.
- 17) 17a) *H.-D. Beckhaus, G. Hellmann* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **111**, 72 (1978). – 17b) *E. Osawa, H. Shirahama* und *T. Matsumoto*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4824 (1979).
- 18) *H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner* und *H. Fritz*, *Chem. Ber.* **111**, 3764 (1978).
- 19) *Organikum*, 9. Aufl., S. 258, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- 20) *G. Edgar*, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 146 (1927).
- 21) *W. Tsang*, *J. Chem. Phys.* **43**, 352 (1965); *J. A. Walker* und *W. Tsang*, *Int. J. Chem. Kinetics* **XI**, 867 (1979).
- 22) *K. Schwellick*, *Kinetische Messungen zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 102, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 23) *L. P. Hammett*, *Physikalische Organische Chemie*, S. 387, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 24) *O. Exner*, *Progr. Phys. Org. Chem.* (Herausg. *A. S. Streitwieser* und *R. W. Taft*) **10**, 411 (1973).
- 25) Zur Definition s. *J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason* und *H. C. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1969 (1974), und dort zit. Lit.
- 26) 26a) *J. A. MacPhee, A. Panaye* und *J.-E. Dubois*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3293. – 26b) *A. Panaye, J. A. MacPhee* und *J.-E. Dubois*, ebenda **1978**, 3297. – 26c) *J.-E. Dubois, J. A. MacPhee* und *A. Panaye*, ebenda **1978**, 4099. – 26d) *J. A. MacPhee, A. Panaye* und *J.-E. Dubois*, *Tetrahedron* **34**, 3553 (1978).

- 27) R. W. Taft in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 597, J. Wiley, New York 1956.
- 28) S. hierzu z.B. D. S. Kristol, R. C. Parker und H. D. Perlmutter, J. Org. Chem. **41**, 3205 (1976).
- 29) 29a) D. F. DeTar und C. J. Tenpas, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4567 (1976). – 29b) D. F. DeTar und C. J. Tenpas, ebenda **98**, 7903 (1976).
- 30) S. z.B. N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).
- 31) 31a) N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – 31b) N. L. Allinger, persönliche Mitteilung.
- 32) 32a) E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973). – 32b) R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 3189 (1971).
- 33) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).
- 34) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 35) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London und New York 1970.
- 36) 36a) Diplomarbeit G. Kratt, Univ. Freiburg 1976. – 36b) Dissertation G. Kratt, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- 37) H.-H. Schuh und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **61**, 2463 (1978).
- 38) S. hierzu D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976); G. D. Mendenhall, Sci. Prog. Oxford **65**, 1 (1978).
- 39) S. Weiner und C. Rüdhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 40) W. Barbe und C. Rüdhardt, unveröffentlichte Ergebnisse, und W. Barbe, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1978.
- 41) In Übereinstimmung mit dieser Aussage fanden D. Griller, S. Içli, C. Thankachan und T. T. Tidwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 913, daß Triisopropylmethyl-Radikale beständig sind und nicht dimerisieren.
- 42) L. S. Bartell und T. L. Boates, J. Mol. Struct. **32**, 379 (1976).
- 43) Privatmittel. Prof. Dr. H. Oberhammer, Tübingen.
- 44) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 542, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 45) L. S. Bartell und W. F. Bradford, J. Mol. Struct. **37**, 113 (1977).
- 46) 46a) J. E. Anderson und H. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 764 (1975). – 46b) S. hierzu auch Lit. 17b).
- 47) H. Fritz, Privatmittel.
- 48) J. E. Anderson, Privatmittel.
- 49) In Zusammenarbeit mit J. E. Anderson.
- 50) H.-D. Beckhaus, Publikation in Vorbereitung.
- 51) H. O. House, L. J. Czuba, M. Galb und H. D. Ohmstead, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969); L. Blanco, P. Amice und J. M. Conia, Synthesis **1976**, 194.
- 52) L. Friedman, R. L. Little und W. R. Reichle, Org. Synth., Coll. Vol. V, 1055 (1973).
- 53) P. J. L. Gouverneur, J. Org. Chem. **42**, 3051 (1977).
- 54) W. Duisman, R. Hertel, J. Meister und C. Rüdhardt, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1820.
- 55) J. D. Andose und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2168 (1974).
- 56) J. E. Williams, P. J. Stang und P. v. R. Schleyer, Ann. Rev. Phys. Chem. **19**, 531 (1968).