

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XVI¹⁾

Thermische Stabilität, Spannungsenthalpie und Struktur symmetrisch tetrasubstituierter Ethane²⁾

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

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

Eingegangen am 15. Februar 1982

Die Aktivierungsparameter der Thermolyse von 12 symmetrisch tetrasubstituierten Ethanen (C_t-C_t -Reihe) wurden bestimmt. Produktanalysen belegen, daß im Primärschritt der Thermolyse die zentrale C_t-C_t -Bindung homolytisch gespalten wird. Aus der Korrelation zwischen ΔH^\ddagger und der Abnahme der Spannungsenthalpie im Zuge der Bindungsdissoziation (Kraftfeldrechnungen) folgt, daß im Übergangszustand der Thermolyse noch ungefähr 20% Restspannung verbleiben. Aus dem Vergleich der Thermolyse von C_t-C_t und C_q-C_q -Ethanen läßt sich 2.3 kcal \cdot mol⁻¹ als oberer, vermutlich zu hoher Grenzwert für den Unterschied der Stabilisierungsenergie sek. und tert. Alkylradikale angeben. Der Einfluß der Spannung auf Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel wird mit den Verhältnissen in der C_q-C_q -Ethanreihe verglichen.

Thermolabile Hydrocarbons, XVI¹⁾

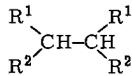
Thermal Stability, Strain Enthalpy, and Structure of Sym. Tetrasubstituted Ethanes²⁾

Activation parameters were determined for the thermolysis reaction of 12 sym. tetrasubstituted ethanes (C_t-C_t series). From product analyses it was concluded that the central C_t-C_t bond is cleaved in the rate determining step by homolysis. The correlation between ΔH^\ddagger and the change in strain enthalpy during the activation process (MM2 calculations) points to nearly 20% residual strain at transition state. From a comparison of the thermolysis data for C_t-C_t and C_q-C_q ethanes a 2.3 kcal \cdot mol⁻¹ difference in stabilization energy for sek. and tert. alkyl radicals is derived as an upper limiting value. The influence of strain on bond lengths, bond angles, and torsional angles is compared for C_t-C_t and C_q-C_q ethanes.

Beim Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und thermischer Stabilität von Kohlenwasserstoffen^{1b)} waren charakteristische Unterschiede zwischen tetraalkylierten^{1b)} und hexaalkylierten Ethanen^{1a, b)} erkannt worden. In diesen beiden homologen Reihen, den C_t-C_t -Alkanen einerseits und den C_q-C_q -Alkanen andererseits, prägte sich der Einfluß sperriger Gruppen auf die Geschwindigkeit der homolytischen CC-Spaltung und auf die Deformationen des Kohlenstoffgerüsts sehr unterschiedlich aus. Während wir über hexaalkylierte Ethane bereits ausführlich berichteten^{1, 2)}, haben wir außer in zusammenfassender Form^{1b, 3)} bisher nur über einzelne hochgespannte tetraalkylierte Ethane berichtet: 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan⁴⁾ (17), *meso*- und *DL*-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dicyclohexylethan⁵⁾ (14 und 13), 1,1,2,2-Tetracyclohexylethan⁶⁾ (7). Die Struktur des einfachsten Vertreters dieser C_t-C_t -Alkanreihe, des 2,3-Dimethylbutans (1), wurde in den vergangenen Jahren eingehend untersucht⁷⁾. Die Vorzugskonformationen von

meso- und DL-3,4-Dimethylhexan wurden jüngst durch Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt⁸⁾. Alle Verbindungen dieser Reihe bevorzugen an der zentralen Bindung eine Konformation mit *gauche*-ständigen vicinalen H-Atomen.

Wir berichten im folgenden über Synthese, thermische Stabilität und Spannungsenthalpie sowie Strukturen und Vorzugskonformationen der C_1 - C_7 -Alkane **1**–**17** unter Berücksichtigung der Literaturdaten und zeigen dabei, daß zwischen diesen Größen enge, gut einsichtige Beziehungen bestehen.



	1	2	3	4	5	6
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	1-Adamantyl	1-Adamantyl
Konfiguration	–	<i>meso</i>	DL	<i>meso</i>	DL	<i>meso</i>
	7	8	9	10	11	12
R ¹	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>i</i> -C ₄ H ₉	2-C ₃ H ₇	2-C ₄ H ₉	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁	2- <i>endo</i> -Norbornyl
R ²	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
Konfiguration	–	<i>meso</i>	<i>meso</i>	<i>meso</i>	<i>meso</i>	<i>meso</i> ^{a)}
	13	14	15		16	17
R ¹	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	2- <i>endo</i> -CH ₃ -2- <i>exo</i> -Norbornyl		1-Adamantyl	<i>t</i> -C ₄ H ₉
R ²	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁		<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉
Konfiguration	DL	<i>meso</i>	<i>meso</i> ^{a)}		<i>meso</i>	–

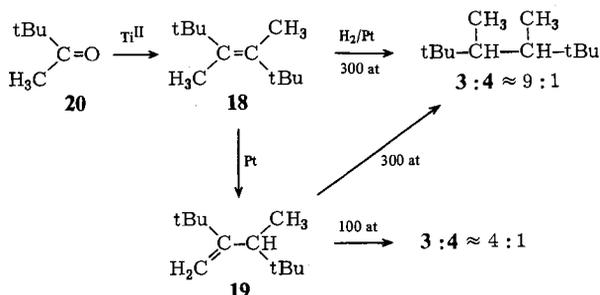
a) Zuordnung nicht eindeutig.

Synthesen und Konfigurationszuordnung

Die Synthesen der Kohlenwasserstoffe **7**⁶⁾, **13**⁵⁾, **14**⁵⁾ und **17**⁴⁾ wurden bereits beschrieben. Die Verbindungen **2**, **8**–**12**, **15** und **16** wurden durch Hydrierung der entsprechenden 1,2-Diphenyl-1,2-dialkylethane⁹⁾ bei 300 at und 190 °C mit einem Gemisch von Rhodium- und Ruthenium-Katalysator (ca. 3:1) erhalten. Katalysatoren auf Aluminiumoxid waren dabei wirksamer als solche auf Kohle als Trägermaterial und führten stets zu fast quantitativem Umsatz. Hydrierversuche bei 200–300 °C waren häufig von einem hohen Anteil CC-Spaltung begleitet und zudem nicht sauber reproduzierbar. Ein besonderer Vorteil dieses Darstellungsverfahrens war, daß die diastereomerenreinen Vorstufen⁹⁾ in ebenfalls diastereomerenreine Hydrierungsprodukte übergeführt wurden. Die Konfigurationsbeweise der aromatischen Vorstufen⁹⁾ konnten daher übernommen werden.

Schwieriger war die Synthese und Konfigurationszuordnung der diastereomeren 2,3-Di-*tert*-butylbutane **3** und **4** und der entsprechenden 1-Adamantylabkömmlinge **5**

und 6. Zur Darstellung von DL- und *meso*-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan (**3** und **4**) wurde Pinakolon (**20**) mit Ti^{2+} in 65proz. Ausbeute reduktiv zu *trans*-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen (**18**) gekuppelt¹⁰ und in Ethanol bei 80°C mit Pt- oder Pd-Katalyse bei



300 atm stereospezifisch und quantitativ zu einem 9:1-Gemisch von **3** und **4** hydriert. Die Bildung der DL-Komponente **3** als Hauptprodukt scheint für die bevorzugte *cis*-Hydrierung des Alkens **18** zu sprechen und damit zusätzlich unsere Konfigurationszuordnung zu bestätigen (s. u.). Es war auch bekannt, daß sich **18** bei Einwirkung von Pt- oder Pd-Katalysatoren in das stabilere 2-*tert*-Butyl-3,4,4-trimethyl-1-penten (**19**) umlagert¹⁰, dessen weitere Hydrierung früher allerdings Schwierigkeiten machte¹⁰. Die Hoffnung, bei der Hydrierung des endständigen Alkens **19** einen höheren Anteil an *meso*-Alkan **4** zu erhalten, erfüllte sich leider nur teilweise. Bei den mit **18** durchgeführten Reihenversuchen fand man zwar bei 100 atm gelegentlich, wenn auch nicht reproduzierbar, Produktgemische mit höheren Anteilen an **4** (bis zu 25%). Diese gestatteten die NMR-spektroskopische Strukturzuordnung beider Diastereomeren und konnten zur gleichzeitigen kinetischen Verfolgung der Thermolyse von **3** und **4** eingesetzt werden (s. u.). Die quantitative Hydrierung von **19** unter den oben genannten Bedingungen ergab jedoch dasselbe Ergebnis wie die Hydrierung von **18**, d. h. ein 9:1-Gemisch von **3** und **4**. Damit ist die Konfigurationszuordnung der Hauptkomponenten **3** nach dem Prinzip der bevorzugten *cis*-Hydrierung von **18** unsicher. Das Produktverhältnis wird offenbar durch die höhere thermodynamische Stabilität von **3** gegenüber **4** diktiert (s. u.).

Die getroffene Konfigurationszuordnung der beiden Verbindungen beruht auf drei Kriterien: Auf der Annahme der bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabileren DL-Isomeren **3**; auf der höheren GC-Retentionszeit der *meso*-Verbindung **4**, die auch bei anderen Diastereomerenpaaren festgestellt wurde⁹; insbesondere aber auf den Aussagen der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren.

Wie schon bei **13** und **14** festgestellt⁹, sind im *meso*-Isomeren **4** alle ¹H-NMR-Signale zu tiefem Feld verschoben im Vergleich zum Spektrum des DL-Isomeren **3**. Auch die unterschiedliche Symmetrie der Diastereomeren in ihrer Vorzugskonformation mit *gauche*-ständigen vicinalen H-Atomen an ihrer zentralen C₁-C₁-Bindung¹) (s. Abb. 1) diene der Konfigurationszuordnung. Den Methinprotonen der Überschußkomponente **3** (DL-Form mit C₂-Symmetrie) wird ein gemeinsames sauberes Quadruplett bei 1.48 ppm mit ³J(H,H) = 7.5 Hz zugeordnet, den Methinprotonen der Unterschlußkomponente **4** (*meso*, Punktgruppe C₁) ein Multiplett aus 8 Linien im Abstand von 3.3 Hz. Im ¹³C-

NMR-Spektrum sind in Übereinstimmung mit den Befunden bei **13** und **14**⁵⁾ mit Ausnahme der nahezu übereinstimmenden Signallagen von C-2 der Hexankette die Signale der *meso*-Verbindung **4** gegenüber denen des DL-Isomeren **3** zu tiefem Feld verschoben.

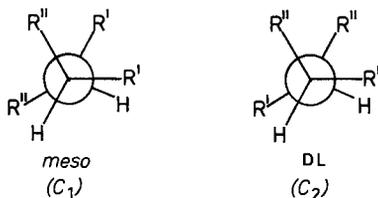
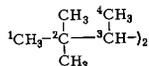


Abb. 1. Vorzugskonformation der C₁-C₂-Alkane an ihrer zentralen Bindung (dargestellt als Newman-Projektion)

Tab. 1. zeigt, daß die Übereinstimmung der experimentell gemessenen Signallagen mit den nach *Lindemann* und *Adams*¹¹⁾ berechneten vor allem bei C-3 und C-4 zu Abweichungen führt, wie es auch bei den anderen C₁-C₁-Alkanen dieser Arbeit festgestellt wird. Unterschiede zwischen den Diastereomeren können additive Gruppeninkremente prinzipiell nicht aufzeigen, auch nicht die auf einer größeren Basis hochverzweigter Alkane entwickelten Inkremente von *Beckhaus* und *Eichin*¹²⁾.

Tab. 1. Experimentell bestimmte und nach *Lindemann* und *Adams*¹¹⁾ (LA) bzw. *Beckhaus* und *Eichin*¹²⁾ (BE) berechnete Signallagen im ¹³C-NMR-Spektrum von **3** und **4** (δ, ppm), Standard TMS



	3	4	LA	BE
C-1	28.07	29.68	28.3	27.6
C-2	34.42	34.49	33.8	33.0
C-3	40.56	46.57	43.1	44.9
C-4	11.62	17.31	10.4	16.8

Die Diastereomeren DL- und *meso*-2,3-Di-1-adamantylbutan (**5** und **6**) wurden ganz entsprechend wie **3** und **4** aus 1-Adamantylmethylketon durch reduktive Kupplung¹⁰⁾ und anschließende Hydrierung dargestellt. Dabei erhielt man in der Regel reines DL-Diastereomeres **5**. Bei einzelnen Versuchen enthielt das Hydrierungsprodukt mehr **6** als **5** (bis zu 2: 1), und ersteres konnte durch Kristallisation bis zu 85% angereichert werden. Die Charakterisierung erfolgte spektroskopisch analog zu **3** und **4**.

Thermolyse der tetraalkylierten Ethane 1 – 17

Der Nachweis, daß bei der Thermolyse primär homolytische Spaltung der zentralen Ethan-CC-Bindung eintritt, wurde für die Verbindungen **1**¹³⁾, **13**⁵⁾, **14**⁵⁾ und **17**^{4a)} bereits früher durch Produktanalysen gesichert. Bei allen weiteren Verbindungen wurden im Rahmen der gaschromatographischen kinetischen Messungen keine Produkte fest-

gestellt, deren Bildung nicht durch homolytische Spaltung der zentralen CC-Bindung gedeutet werden könnte. Außer den Disproportionierungs- und Abfangprodukten stellte man noch höhermolekulare Sekundärprodukte der aus der Disproportionierung stammenden Alkene fest, aber keine niedermolekularen Produkte, die für Abspaltung von Seitenketten R im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sprechen.

Die bei 70 eV aufgenommenen Massenspektren der Kohlenwasserstoffe (siehe exp. Teil) sind durch eine hohe Fragmentierungstendenz ihrer Molekül-Ionen an der zentralen Bindung gekennzeichnet. Bei den Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6**, **15** und **16** war, ebenso wie früher bei **13**, **14** und **17**, der Molekülpeak nicht oder nur mit einer Intensität <1% feststellbar, bei **8**, **9** und **11** war der M^+ -Peak <5%. Der $M^+ / 2$ -Peak war im allgemeinen intensiv, und in den meisten Beispielen traten nur schwache Peaks zwischen M^+ und $M^+ / 2$ auf, was darauf hinweist, daß auch beim Elektronenbeschuß bevorzugt die zentrale CC-Bindung gespalten wird.

Die kinetischen Messungen der Thermolysereaktionen wurden wie früher beschrieben¹⁾ mit der Ampullentechnik unter N_2 durchgeführt. Die Konzentrationsabnahme der Kohlenwasserstoffe wurde durch GC-Analyse mit innerem Standard verfolgt. Unter 300°C wurde ein Ölthermostat verwendet, darüber ein mit geschmolzenem Zinn gefüllter Thermostat. Selbst bei den höchsten Temperaturen konnte noch eine Temperaturkonstanz bis zu $\pm 0.3^\circ C$ erreicht werden. Um den Fehlereinfluß der Temperatur gering zu halten, wurden Messungen über einen möglichst großen Temperaturbereich, in den meisten Fällen über mehr als 40°C (bisweilen sogar über 90°C), durchgeführt. Als Solvens und Radikalabfänger dienten Mesitylen oder Tetralin.

Die Ergebnisse sind zusammen mit den früher erhaltenen^{1b,4-6)}, die teilweise einer verbesserten Auswertung¹⁶⁾ unterzogen wurden, in Tab. 2 zusammengefaßt.

Dazu wurden alle Meßdaten einer strengen statistischen Kontrolle unterzogen, Ausreißer eliminiert, und es wurde der statistische Meßfehler für jede Geschwindigkeitskonstante errechnet. Diese Standardabweichungen wurden transformiert^{16b)} auf die logarithmische Form der Eyring-Beziehung und dienten als Wichtungsfaktor bei der Ausgleichsrechnung zur Ermittlung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger . Die Einzelmessungen mit Fehlerangaben finden sich im exp. Teil.

Aus Tab. 2 erkennt man wieder¹⁾ den ungewöhnlich starken Einfluß der Verzweigung in den Seitenketten dieser $C_t - C_t$ -Alkane auf ihre thermische Stabilität. Der maximale Unterschied in ΔG^\ddagger (300°C) beträgt in dieser Reihe 38.3 kcal · mol⁻¹, die Temperatur, bei der die Halbwertszeit $\tau = 1$ h ist, liegt zwischen den Extremen 565°C und 141°C.

In Tab. 2 wurden auch die mit dem Kraftfeld MM2 von Allinger¹⁴⁾ unter Verwendung der Normalbildungsenthalpien ΔH_f^N nach P. v. R. Schleyer ("single conformation")¹⁵⁾ berechneten Spannungsenthalpien aufgeführt. Während wir zu Beginn unserer Arbeiten über thermolabile Kohlenwasserstoffe Zusammenhänge zwischen der thermischen Stabilität und den sterischen Substituentenkonstanten E_s^\ddagger bzw. S_f^\ddagger der Molekülhälften diskutiert haben¹⁷⁾, hat sich inzwischen gezeigt, daß die experimentell²⁾ bzw. rechnerisch¹⁾ bestimmten Spannungsenthalpien im Grundzustand der Kohlenwasserstoffe eine wesentlich detailliertere Diskussion gestatten^{1,18)}.

Tab. 2. Kinetik der Thermolyse tetraalkylierter Ethane in Tetralin oder Mesitylen und deren Spannungsenthalpien

Nr.	Konfiguration	R ¹	R ²	n/ΔT °C ^a	ΔG _{300°C ± σ^b} kcal · mol ⁻¹	ΔH ^{‡ ± σ^b} kcal · mol ⁻¹	ΔS ^{‡ ± σ^b} e. u.	H _{sp} [MM2] ^c kcal · mol ⁻¹	T ^d t _{1/2} · °C
1 ¹³⁾	—	CH ₃	CH ₃	68	75	12	2.7	565	
2	meso	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	59 ^e	68 ^e	e)	9.6	453 ^e	
3	DL	CH ₃	i-C ₄ H ₉	6(4)/84	56.8 ± 0.9	16.1 ± 0.5	12.2	435	
4	meso	CH ₃	i-C ₄ H ₉	3/45	52.8 ± 1.8	59.8 ± 1.0	19.4	397	
5	DL	CH ₃	1-Ad ^f	10(8)/97	58.1 ± 2.3 ^h	62.2 ± 1.5	30.4 (14.6 ^g)	463 ^h	
6	meso	CH ₃	1-Ad ^f	5/67	56.3 ± 1.4 ^h	53.0 ± 0.9	34.6 (18.8 ^g)	468 ^h	
7	—	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	5/30	52.4 ± 4.5	65.0 ± 3.0	20.1	383	
8	meso ¹⁾	i-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	5/20 ^k	55.8	62.3	20.7	430	
9	meso	2-C ₂ H ₇	c-C ₆ H ₁₁	8(7)/49	52.9 ± 0.6	63.7 ± 0.4	18.9 ± 0.7	391	
10	meso	2-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	5/46	51.9 ± 1.7	61.4 ± 1.1	16.7 ± 1.8	382	
11	meso	neo-C ₃ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	2/39 ^k	52.6	59.9	12.7	391	
12	meso ¹⁾	2-endo-Nb ^m	c-C ₆ H ₁₁	2/39 ^k	52.1	60.4	14.7	391	
13 ⁵⁾	DL	i-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	4/36	47.1 ± 1.4	57.4 ± 1.0	18.0 ± 1.6	332	
14 ⁵⁾	meso	i-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	8(4)/49	42.6 ± 0.05	53.1 ± 0.03	18.4 ± 0.06	285	
15	meso ¹⁾	2-endo-CH ₃ -2-exo-Nb ^m	c-C ₆ H ₁₁	2/60	40.8	50.4	16.6	267	
16	meso	1-Ad ^f	c-C ₆ H ₁₁	2/46	41.8	48.8	12.3	276	
17 ⁴⁾	—	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	8(7)/46	29.7 ± 0.7	36.4 ± 0.4	11.8 ± 1.0	141	

a) n = Anzahl der kinetischen Messungen; in Klammern Anzahl der nach Anwendung des statistischen Ausreißertests zur Berechnung der Aktivierungsparameter berücksichtigten Meßpunkte; ΔT °C = Temperaturbereich der kinetischen Messungen. — b) σ = Standardabweichung; falls Angabe fehlt, wurde auf eine statistische Auswertung verzichtet. Die Genauigkeit der Einzelmessungen bleibt davon unberührt. Die Rechnungen wurden mit dem Rechenprogramm KINETIK 80^{16a)} durchgeführt, das in der Ausgleichsrechnung statistische Gewichte der Einzelmessungen berücksichtigt und diese auf die logarithmische Form der Eyring-Beziehung transformiert^{16b)}. — c) $H_{sp} = \Delta H_{sp}^{\ddagger}(\text{gas}) - \Delta H_N^{\ddagger}$. Die Bildungsenthalpie $\Delta H_{sp}^{\ddagger}(\text{gas})$ wurde mit dem Kraftfeld MM2¹⁴⁾ errechnet und Korrekturinkremente (Anzahl m) für freie Rotationen¹⁴⁾ wurden berücksichtigt: 2-6 (m = 2), 7, 9, 11, 12 (m = 4) und 8, 10 (m = 6). Der spezifische Bezugswert ΔH_N^{\ddagger} wurde aus Gruppeninkrementen nach P. v. Schleyer¹⁵⁾ erhalten. — d) T_{1/2} = 1 h = Temperatur, bei der die Halbwertszeit der Thermolyse 1 h ist. — e) Berechnet mit der Annahme ΔS[‡] = 15 e. u. — f) 1-Ad = 1-Adamantyl. — g) Für jede 1-Adamantyleinheit wurde von dem berechneten H_{sp}-Wert die mit MM2 erhaltene Ringspannung des Adamantans von 7.88 kcal · mol⁻¹ abgezogen. — h) Die relativen Reaktivitäten der beiden Diastereomeren ΔΔG[‡] kehren sich bei der Extrapolation von der Meßtemperatur auf 300 °C um. — i) Hauptkomponente neben anderem Diastereomeren. — k) Ohne Anwendung des Ausreißertests berechnet. — l) Für experimentelle Vergleichswerte der Spannungsenthalpien von 14⁵⁾ und 17^{4a)} siehe Lit. 10); für 9 wurden sie im Rahmen dieser Arbeit (s. exp. Teil) zu H_{sp} = 22.2 ± 5 kcal · mol⁻¹ ermittelt. — m) 2-endo-Nb = 2-endo-Norborynylrest. — n) Für jeden Norborynylrest wurden von dem berechneten H_{sp}-Wert 17.0 kcal · mol⁻¹ Spannungsenergie (nach MM2) abgezogen.

Im folgenden verwenden wir hierzu die MM2-Rechenwerte der Spannungsenthalpie. Es sei allerdings betont, daß ihre Verlässlichkeit in dieser Reihe durch experimentell bestimmte Bildungsenthalpien für **9**, **14**^{1b,5)} und **17**^{1b,4)} gestützt wird. Insbesondere die unterschiedliche Thermolabilität der Diastereomerenpaare **3/4**, **5/6** bzw. **13/14** kann nicht mit Substituentenparametern der Molekülhälften erfaßt werden; denn Diastereomerenpaare bestehen aus gleichen Molekülhälften. Die Differenzen ΔH^* (DL) – ΔH^* (meso) sind in der C_t–C_t-Reihe auffallend groß mit $\Delta\Delta H^* = 6.3 (\pm 1.1)$, $9.2 (\pm 1.8)$ und $4.3 (\pm 1.0)$ kcal · mol⁻¹ für die Paare **3/4**, **5/6** bzw. **13/14** (jeweils für die mittlere Temperatur der kinetischen Messungen berechnet). Als Ursache kann nur die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der Ethane gleicher Konstitution, aber unterschiedlicher Konfiguration angesehen werden; denn ein Diastereomerenpaar zerfällt in die gleichen Radikale. Die Differenzen der Bildungsenthalpie betragen in gleicher Reihenfolge wie oben $\Delta\Delta H^*_p(\text{DL} - \text{meso}) \equiv \Delta\Delta H_{sp}(\text{DL} - \text{meso}) = -7.2$, -4.2 bzw. -6.4 kcal · mol⁻¹ (bei 25 °C).

Im Rahmen der Verlässlichkeit des Vergleichs von Enthalpiedaten¹⁹⁾, die auf unterschiedliche Temperaturen bezogen wurden, kann demnach die höhere thermische Stabilität der DL-Formen auch quantitativ als reines Grundzustandsphänomen klassifiziert werden. Die Hauptursache der geringeren Spannung der DL-Formen in der Reihe der C_t–C_t-Alkane im Vergleich zu ihren meso-Formen gibt sich leicht an der Struktur zu erkennen (s. Abb. 1). Bei ungleichen Resten (R' ≠ R'') können in den DL-Formen die größeren Reste (R' in Abb. 1) weiter voneinander weichen als in den meso-Formen.

Die höhere Aktivierungsentropie der Thermolyse der DL-Form in den Paaren **3/4** und **5/6** $\Delta\Delta S^*(\text{DL} - \text{meso}) = 4$ bzw. 13 e.u., liegt vermutlich an den niedrigeren Bildungsentropien ΔS^*_p der DL-Isomeren. Wahrscheinlich ist dies die Folge der stärker reduzierten Freiheit der inneren Rotation der DL-Isomeren gegenüber den meso-Formen²⁰⁾. Diese Entropieunterschiede kompensieren bei hohen Temperaturen die enthalpisch bedingten Labilitätsdifferenzen ($\Delta\Delta G^*$), woraus eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede der Diastereomeren bei der Thermolyse, $\Delta\Delta G^*(\text{meso} - \text{DL})$ resultiert. Die isokinetische Temperatur, oberhalb der die stärker gespannte meso-Form thermisch stabiler wird, liegt bei **5/6** sogar innerhalb des Meßbereichs ($T_{\text{iso}} \approx 420$ °C). Die übrige Meßreihe zeigt keine charakteristische Variation der Aktivierungsentropie der Thermolyse, sondern sie verhält sich gleichsam isentropisch ($\Delta\bar{S}^* = 14 \pm 5$ e.u., wenn man **6** ausnimmt). Deshalb können für diese Reaktionsserie die Reaktivitätsunterschiede bei unterschiedlichen Temperaturen zum Vergleich herangezogen werden. Um Extrapolationsfehler klein zu halten, wählten wir als Vergleichstemperatur 300 °C als eine mittlere Meßtemperatur.

Bei den hexaalkylierten Ethanen (C_q–C_q-Reihe)^{1a)} erkannten wir einen direkten linearen Zusammenhang zwischen Spannungsenthalpie H_{sp} und freier Aktivierungsenthalpie $\Delta G^*(300$ °C) der Thermolyse. Eine analoge Beziehung läßt sich für die C_t–C_t-Ethane aufzeigen (Abb. 2A).

Für die durch Adamantyl (**5** und **6**) und Norbornylreste (**12** und **15**) substituierten Vertreter verwendeten wir nicht die Gesamtspannung, sondern eine um die Ringspannung verminderte Spannungsenthalpie (s. Fußnoten^{8, n)} in Tab. 2), weil sich die interne Spannung der Norbornyl- bzw. Adamantylgerüste bei der Dissoziation praktisch nicht ändert.

Die gute lineare Korrelation der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse und der Spannungsenthalpie

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 66.9 (\pm 1.0) - 0.65 (\pm 0.04)H_{\text{sp}} \quad r = -0.975$$

der tetraalkylierten Ethane **1**–**15** und **17** in Abb. 2A beweist, daß die Grundzustands-
spannung der entscheidende, die thermische Stabilität bestimmende Faktor ist. Besonde-
res Interesse verdient, daß auch die Korrelationsgerade für die $C_q - C_q$ -Alkane^{1a)} die
gleiche Steigung von 0.65 hatte. In beiden Reihen wirkt sich demnach eine Erhöhung
der Spannung im Grundzustand nur zu etwa 65% in einer Verminderung der freien Akti-
vierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ aus. Da die Reaktionsserie isoentropisch ist, läßt sich
diese Beziehung auch auf andere Temperaturen übernehmen. Wie Abb. 2B zeigt, gilt
eine entsprechende Beziehung auch für die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger bei den jewei-
ligen Meßtemperaturen (T_m)

$$\Delta H^\ddagger(T_m) = 75.3 (\pm 1.1) - 0.64 (\pm 0.04)H_{\text{sp}} \quad r = -0.977$$

der $C_1 - C_1$ -Ethane **1**–**5**, **7**–**15** und **17**.

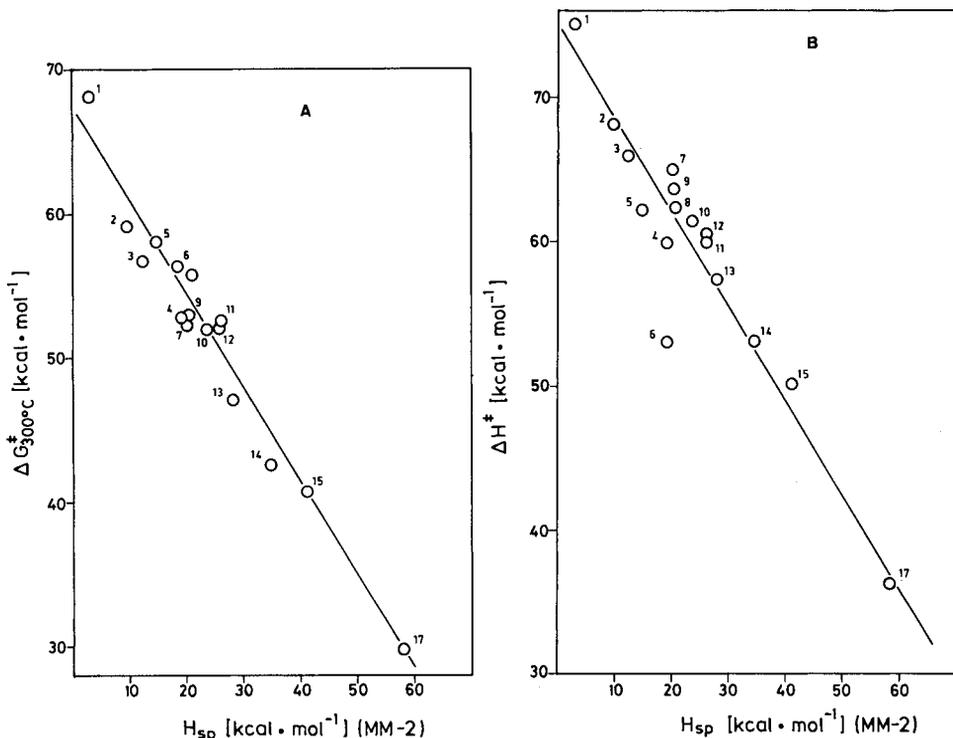


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ (Abb. 2A) bzw. Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger (Meßtemp.) (Abb. 2B) der Thermolyse und den Spannungsenthalpien H_{sp} (MM2-Werte s. Tab. 2, Fußnote⁹⁾ der Alkane **1**–**15** und **16** (bei **5**, **6**, **12** und **15** wurde H_{sp} um die Ringspannung vermindert; s. Tab. 2, Fußnoten 8, 9). Die Punkte sind durch die Formelnummern aus Tab. 2 gekennzeichnet

Der Korrelationspunkt von *meso*-2,3-Di-1-adamantylbutan (**6**) in Abb. 2B weicht durch seinen niedrigen ΔH^\ddagger -Wert deutlich von der $\Delta H^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelation der übrigen Ethane ab. Weil **6** auch mit ungewöhnlich niedriger Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = -6$ e. u.) zerfällt, weicht es nicht von der $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelation in Abb. 2A ab. Offenbar zeigt sich hier der „Kompensationseffekt“⁽²¹⁾, der durch gegenläufige Einflüsse der inneren Beweglichkeit^(19a) auf ΔS_f^\ddagger und den temperaturabhängigen Teil von ΔH_f^\ddagger verursacht wird, d. h. durch „Nicht-Potential-Effekte“⁽²²⁾.

Um den Verbleib der Restspannung, d. i. 35% der Grundzustandsspannung, im Übergangszustand zu ermitteln, berechneten wir mit einem kürzlich entwickelten Kraftfeld für Alkyl-Radikale⁽²³⁾ die Spannungsenthalpien einiger der beteiligten Radikale. Mit diesem gegenwärtig einzigen praktikablen Verfahren, die Bildungsenthalpien stärker verzweigter Alkylradikale (R^\bullet), wie sie bei der Thermolyse der Ethane ($R-R$) entstehen, in größerer Zahl zu ermitteln, wurden exemplarisch die in Tab. 3 angegebenen Werte errechnet.

Tab. 3. Spannungsenthalpie (H_{sp}) der Alkyl-Radikale $R^1R^2CH^\bullet$ nach Kraftfeldberechnung⁽²³⁾ im Vergleich mit H_{sp} ihrer Dimeren ($R^1R^2CH-CHR^1R^2$) sowie ihrer Dissoziationsspannung D_{sp} (kcal · mol⁻¹) (s. Text)

Nr.	Radikal R^1	$R^1R^2CH^\bullet$ R^2	H_{sp}	Dimeres	H_{sp}	D_{sp}
21	CH ₃	CH ₃	0.3	1	2.7	2.1
22	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2.0	2 (<i>meso</i>)	9.6	5.6
23	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.1	3 (DL) 4 (<i>meso</i>)	12.2 19.4	10.0 17.2
24	CH ₃	1-Ad	9.2	5 (DL) 6 (<i>meso</i>)	30.4 34.6	12.0 16.2
25	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	3.8	13 (DL) 14 (<i>meso</i>)	28.1 34.5	22.5 26.7
26	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	4.8	17	57.7	48.1

Die Differenzen der Spannungsenthalpien der Alkane H_{sp} ($R-R$) und der daraus bei der Thermolyse entstehenden Radikale H_{sp} (R^\bullet) definieren wir anschaulich als Dissoziationsspannung D_{sp} .

$$D_{sp} = H_{sp}(R-R) - 2H_{sp}(R^\bullet)$$

Bei der Korrelation von D_{sp} mit den Aktivierungsdaten der Thermolyse ergeben sich ebenfalls Geraden, aber erwartungsgemäß mit deutlich größerer Steilheit (Abb. 3).

Eine Erhöhung der bei der Reaktion tatsächlich freiwerdenden Spannung (D_{sp}) wirkt sich also zu etwa 80% als Verminderung von ΔG^\ddagger (300 °C) bzw. $\Delta H^\ddagger(T_m)$ aus⁽²⁰⁾. Die Restspannung, d. i. etwa 20% von D_{sp} , wird im Übergangszustand der Thermolyse noch nicht freigesetzt. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität baut sich diese Spannung bei der Bildung des Übergangszustandes in der Rückreaktion, d. i. der Dimerisierung der Radikale, auf. Sie erhöht also die Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung (ΔH_{dim}^\ddagger) um diesen Betrag. Qualitativ wurde dieses Phänomen schon früher^(9,1) für die vergleichsweise langsame Dimerisierung⁽²⁴⁾ der Di-*tert*-butylmethyl-Radikale **26** und anderer als beständig bezeichneter Radikale⁽²⁵⁾ verantwortlich gemacht.

Aus der Beziehung in Abb. 3 läßt sich nun die Höhe der Aktivierungsbarriere für die Dimerisierung sperriger sek. Alkyl-Radikale zu C_1-C_1 -Alkanen auch quantitativ herleiten, wenn man von dem Temperatureffekt auf ΔH^\ddagger bzw. H_{sp} absieht¹⁹⁾. ΔH^\ddagger für **26** beträgt etwa $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, d. i. $0.2 \cdot D_{sp}$ von **17**. Die aus experimentellen Beobachtungen abgeleitete, sehr viel höhere freie Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung^{24b)} ($\Delta G_{\text{dim}}^\ddagger \geq 22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei Raumtemperatur geht demnach nur zur Hälfte auf das Konto der Spannungszunahme bei der Annäherung der Radikale **26**. Die sterische Behinderung der Dimerisierung von **26** aufgrund entropischer Gründe hat etwa das gleiche Gewicht ($-T \cdot \Delta S_{\text{dim}}^\ddagger \approx 10-12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S_{\text{dim}}^\ddagger \approx -30 \text{ e. u.}$). Dieses Resultat zeigt schlaglichtartig die Bedeutung der Entropiekontrolle bei Radikaldimerisierungen auf. Sie wurde in letzter Zeit bereits in einzelnen Fällen direkt experimentell nachgewiesen^{26,12b)}. Gerade in Radikalreaktionen scheinen „Nicht-Potential-Effekte“²²⁾ eine besondere Rolle zu spielen.

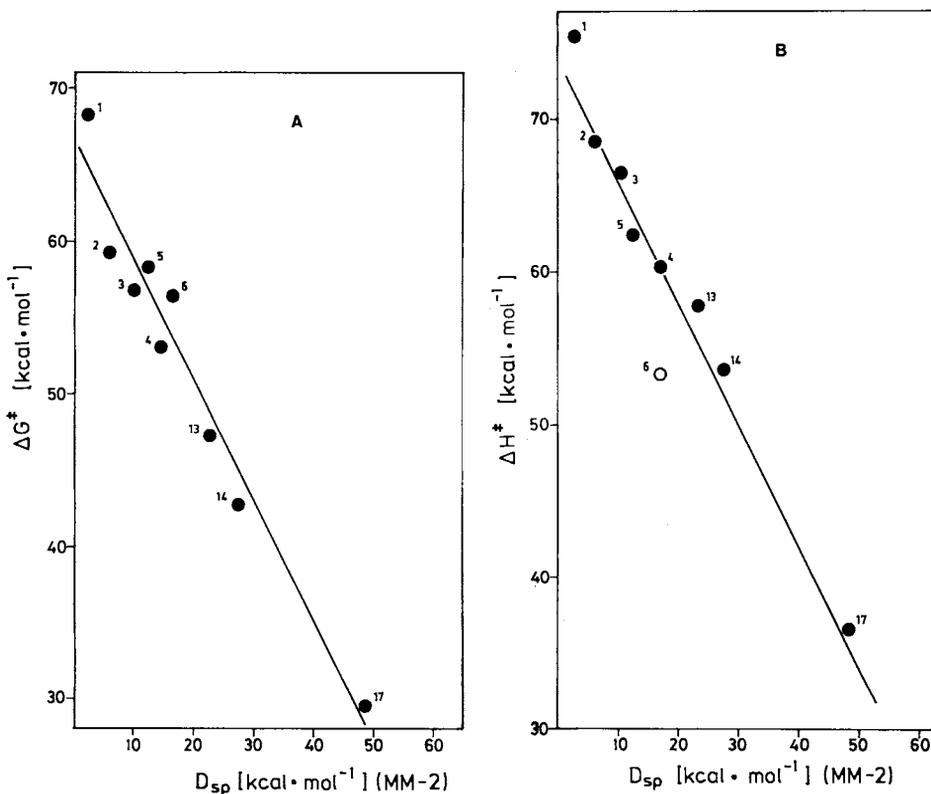


Abb. 3. Zusammenhang zwischen freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ (Abb. 3A) sowie Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger(T_m)$ (Abb. 3B) der Thermolyse von C_1-C_1 -Alkanen und der bei der Reaktion freiwerdenden Dissoziationsspannung D_{sp} (Die Punkte sind durch die Formelnummern aus Tab. 2 gekennzeichnet)

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 66.2 (\pm 1.5) - 0.79 (\pm 0.07) D_{sp}$$

$$\Delta H^\ddagger(T_m) = 72.7 (\pm 1.8) - 0.78 (\pm 0.07) D_{sp}$$

Der Vergleich der Thermolysedaten der C_t-C_t -Alkane einerseits und der C_q-C_q -Alkane andererseits^{1a)} anhand von Spannungsenthalpie-Korrelationen (Abb. 2 und 3) gestattet zudem noch Aussagen zur Frage der Stabilisierung von tertiären im Vergleich zu sekundären Alkyl-Radikalen. Der additive Term in den Korrelationen (Achsenabschnitt) ist nämlich ein hypothetischer Referenzwert der (freien) Aktivierungsenthalpie der Bindungsdissoziation des völlig ungespannten Vertreters jeder Reihe. Die Differenz der Achsenabschnitte in den $\Delta G^*/H_{sp}$ -Korrelationen der C_t-C_t -Alkane (66.9 ± 1.0 kcal \cdot mol⁻¹, s. Abb. 2A) und der C_q-C_q -Alkane (62.4 ± 0.7)^{1a)} spiegelt deshalb die unterschiedlichen freien Bindungsdissoziationsenthalpien dieser beiden Bindungstypen wider²⁷⁾. Nimmt man an, daß dieser Unterschied durch die verschiedene elektronische Stabilisierung von tert. Alkyl- und sek. Alkyl-Radikalen verursacht ist, so ist dieser Differenz demnach mit ≈ 2.3 kcal \cdot mol⁻¹ eine obere Grenze gesetzt. Diese Deutung ist aber in keiner Weise zwingend. Vieles spricht dafür²⁸⁾, daß der Unterschied in der C_t-C_t - und der C_q-C_q -Bindungsenthalpie ein Grundzustandsphänomen ist, das qualitativ der unterschiedlichen Qualität der Orbitalüberlappung zugesprochen werden kann. (Vgl. Lit.²⁷⁾.)

Elektronische und sterische Effekte von Substituenten auf die Thermolabilität von CC-Bindungen lassen sich mit Korrelationen wie in Abb. 2 und 3 quantitativ trennen¹⁾. Wir werden dieses Verfahren deshalb in folgenden Arbeiten (vgl. Lit.^{16a, 19b)} auf Phenyl- und Nitril-substituierte Ethane anwenden.

Spannung und Struktur

Über den Einfluß der Spannung auf die Struktur substituiertes Ethane haben wir bereits verschiedentlich berichtet^{1-4, 6, 9, 29)}. Besonders wichtig war der Beleg, daß auch starke strukturelle Deformationen, wie sie sich aus Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben^{2, 5, 6)} mit EFF-Rechnungen richtig reproduziert werden können. Insbesondere das MM2-Kraftfeld¹⁴⁾ erfüllte diesen Anspruch²⁾.

Um die charakteristischen Strukturmerkmale der C_t-C_t -Alkane aufzuzeigen, sind in Tab. 4 einige mit dem MM2-Kraftfeld errechnete Strukturdaten für die jeweils stabilste Konformation der Alkane 1–15 und 17 zusammengestellt.

Die gesamte C_t-C_t -Serie belegt die charakteristischen strukturellen Deformationen, die mit zunehmender Größe der Substituenten R' und R'' erzwungen werden, und die schon früher aus der Untersuchung einiger Vertreter dieser Reihe abgeleitet worden waren^{1b, 29)}. Dies ist die vorrangige Aufweitung der C–C_t–C-Bindungswinkel auf Kosten der C–C_t–H-Bindungswinkel. Erst nachrangig weicht das Molekül der Abstoßung zwischen den Resten durch Dehnung der zentralen C_t–C_t- und der C_t–C_q-Bindung aus. Der am stärksten gespannte Vertreter der Reihe mit $H_{sp} = 57.5$ kcal \cdot mol⁻¹ 17 besitzt zwar die längste C_t–C_t-Bindung der ganzen Reihe, doch ist diese mit 160 pm eine im Vergleich zur zentralen C_q–C_q-Bindung des Octamethylhexans^{1a)} ($H_{sp} = 41.2$; C_q–C_q = 164.1 pm) relativ kurz. Zudem besteht bei den C_t–C_t-Alkanen nur eine nicht lineare Korrelation zwischen der Spannung H_{sp} oder D_{sp} und der zentralen Bindungslänge. Die Struktur der C_t–C_t-Alkane wird durch eine mit steigender Spannung dominierende Vergrößerung der geminalen Bindungswinkel C–C_t–C geprägt. Die hierdurch bewirkte starke Abweichung der vier Bindungspartner an den C_t-Atomen

Tab. 4. Ausgewählte Strukturdaten der Eihane 1 – 15 und 17 (R'R''CH –)₂ nach EFF-Rechnungen mit dem Kraftfeld MM2¹⁴⁾

Konfi- guration	R'	R''	Punkt- gruppe	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [grad]		Torsionswinkel ^{a)} ΔΘ [grad]
				C ₁ –C ₁	$\frac{C_1-C_\alpha(R')}{C_1-C_\alpha(R'')}$	$\frac{C_1-C_1-C_\alpha(R')}{C_1-C_1-C_\alpha(R'')}$	$\frac{(R')C_\alpha-C_1-C_\alpha(R'')}{(R'')C_\alpha-C_1-C_\alpha(R')}$	
1	CH ₃	CH ₃	C ₂	154.6	153.8 153.7	112.1 113.9	109.4	63
2	meso	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	155.9	154.3/154.3 155.8/155.0	112.4/112.8 116.0/115.7	113.1/110.5	52/57
3	DL	CH ₃	t-C ₄ H ₉	156.1	154.4 156.5	112.6 115.2	113.1	16
4	meso	CH ₃	t-C ₄ H ₉	156.9	155.0/153.8 157.1/156.7	115.7/107.9 122.6/116.9	114.9/112.2	4/4
5	DL	CH ₃	1-Ad	156.7	154.2 157.5	112.7 118.5	112.1	49
6	meso	CH ₃	1-Ad	157.3	155.2/154.0 157.7/157.2	115.5/107.2 122.7/116.0	112.0/116.0	11/13
7	–	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	158.1	156.0 156.7	111.9 115.8	115.0	23

Tab. 4 (Fortsetzung)

Konfiguration	R'	R''	Punktgruppe	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [grad]		Torsionswinkel ^{a)} $\Delta\Theta$ [grad]		
				C _t -C _t	$\frac{C_t-C_\alpha(R')}{C_t-C_\alpha(R'')}$	$\frac{C_t-C_t-C_\alpha(R')}{C_t-C_t-C_\alpha(R'')}$	$\frac{(R')C_\alpha-C_t-C_\alpha(R'')}{(R'')C_\alpha-C_t-C_\alpha(R'')}$			
8	meso	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₁	157.1	155.6/154.8 155.6/155.3	112.4/110.9 115.5/113.5	115.2/110.9	32/32	52
9	meso	2-C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₁	156.7	156.4/155.5 156.0/155.8	116.4/114.3 117.3/113.5	115.4/114.4	36/32	60
10	meso	2-C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₁	156.5	156.2/155.8 155.9/155.7	118.5/113.3 116.5/116.3	120.0/114.7	21/22	56
11	meso	neo-C ₃ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₂	156.2	155.5/155.2 155.8/155.5	112.4/112.1 112.2/112.2	118.3/112.4	42/42	63
12	meso	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2-endo-Nb ^{b)}	C ₁	156.8	156.3/156.1 155.3/154.9	115.9/115.8 117.8/116.5	112.5/113.5	31/30	55
13	DL	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂	158.0	156.1 157.5	113.8 115.8	119.5	22	86
14	meso	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₁	158.5	157.3/156.1 158.3/158.0	115.1/112.5 123.7/118.8	119.8/112.7	17/10	53
15	meso	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2-endo-CH ₃ ⁻ 2-exo-Nb ^{o)}	C ₁	159.2	157.5/156.0 158.6/158.2	115.4/113.5 124.1/119.3	119.6/114.3	22/18	58
17	-	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂	159.8	160.9 159.0	117.6 119.8	120.7	1	68

a) Siehe Newman-Projektion der C_t-C_t-Bindung in Abb. 1; in der meso-Form ist $\alpha = \Delta\Theta[\text{H}-\text{C}_t-\text{C}_\alpha(\text{R}')/\text{R}'']$ und $\beta = \Delta\Theta[\text{C}_\alpha(\text{R}')-\text{C}_t-\text{C}_\alpha(\text{R}'')]$; in der DL-Form ist $\alpha = \Delta\Theta[\text{H}-\text{C}_t-\text{C}_\alpha(\text{R}'')]$ und $\beta = \Delta\Theta[\text{C}_\alpha(\text{R}')-\text{C}_t-\text{C}_\alpha(\text{R}'')]$. - b) 2-endo-Nb = 2-endo-Norborylrest. - o) 2-endo-CH₃-2-exo-Nb = 2-endo-Methyl-2-exo-norborylrest.

von der tetraedrischen Anordnung führt in Konformationen mit *anti*-ständigen zentralen H-Atomen zu starker vicinaler Abstoßung. Daher werden die Konformationen mit *gauche*-ständigen vicinalen H-Atomen (Abb. 1) zu Vorzugskonformationen. Die Enthalpiedifferenz zur *anti*-Konformation ist bei 2,3-Dimethylbutan zwar klein ($\Delta\Delta H_f^\ddagger(\textit{anti} - \textit{gauche}) = 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; MM2-Rechenwert), doch experimentell sicher belegt⁴⁾. Mit wachsender „Größe“ der Substituenten, d.h. mit zunehmender Spannung, nimmt die Differenz $\Delta\Delta H_f^\ddagger(\textit{anti} - \textit{gauche})$ jedoch stark zu, wie die Werte (in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) für **3** (17.2), **4** (2.9), **13** (26.1) und **14** (9.6) zeigen. Sie ist bei DL-Diastereomeren (z. B. **3** und **13**) stets größer als für *meso*-Formen (z. B. **4** und **14**).

Dies ist Ausdruck dafür, daß die DL-*gauche*-Konformation (Abb. 1) wegen der größtmöglichen Entfernung der großen Reste stets vor der *meso*-Form energetisch bevorzugt ist. Dieses wichtige Phänomen, das sogar zur Konfigurationszuordnung dienen kann (s. o.), ist damit die augenfälligste Konsequenz der Winkelverzerrung an den zentralen C-Atomen dieser Reihe von C_t-C_t-Kohlenwasserstoffen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Frau J. Geiselmann für Mitarbeit bei den Kraftfeldrechnungen, Herrn Dr. D. Hunkler und Herrn Prof. H. Fritz für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herrn Dr. J. Wörth und Herrn Dr. H. Seidl (BASF-AG) für die Aufnahme der Massenspektren. Der Fa. Goldschmidt AG danken wir für großzügige Spenden reinen Zinns, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 421, Perkin-Elmer, und IR 5 A, Beckman. – ¹H-NMR: Spektrometer Varian T 60, A 56/60, EM 390 und Bruker HXR 180. – ¹³C-NMR: Spektrometer Bruker HXR 180 und Varian XL 100. – Massenspektren: Gerät SM 1, Varian MAT. – Gaschromatographische Messungen: Fraktometer F20B und F22 (FID) mit Integratoren, Minigrator der Fa. Spectra Physics und Autolab. – Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) der Fa. Lauda mit den elektronischen Reglern R10, R20 und R30, oberhalb von 300°C elektronisch gesteuert, mit einer Zinnschmelze gefüllter Thermostat. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – Katalysatoren: Fa. Kali-Chemie, Engelhard Katalysatoren GmbH, Hannover.

1. Synthesen

Hydrierung von Diphenylethanen

Die Darstellung der Alkane **7**⁶⁾, **13**⁵⁾, **14**⁵⁾ und **17**⁴⁾ wurde bereits beschrieben.

meso-2,3-Dicyclohexylbutan (**2**): 2.1 g (10 mmol) *meso*-2,3-Diphenylbutan⁹⁾ wurden in etwa 200 ml Cyclohexan gelöst, mit 0.2 g Rhodium- und 0.05 g Ruthenium-Katalysator (je 5proz. auf Al₂O₃) versetzt und bei 220°C unter 300 at H₂ 20 h im Schüttelautoklaven hydriert. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Kristallbrei wurde mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (86%), Schmp. 54–55°C (Lit.³⁰⁾ 57.6°C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): $\delta = 0.6 - 1.95$ (m, CH, CH₂), 0.77 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 40.58$ (C-2, -3), Cyclohexyl: 39.14 (C-1'), 33.00 und 27.38 (C-2'), 27.06 und 26.73 (C-3'), 26.94 (C-4'), 12.92 (CH₃).

meso-4,5-Dicyclohexyl-2,7-dimethyloctan (**8**): 2.0 g (6.8 mmol) 2,7-Dimethyl-4,5-diphenyloctan⁹⁾ wurden mit 0.20 g Rhodium- und 0.050 g Ruthenium-Katalysator bei 230°C und 300 at H₂ 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Das zunächst ölige Rohprodukt kristallisierte beim Verrei-

ben mit Ethanol. Ausb. 1.77 g (85%), Schmp. 59 °C (aus Petrolether oder Ethanol). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.7–1.9 (m), 9.1 (CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 306 (6%, M⁺), 223 (5), 153 (45, M⁺/2), 152 (100), 111 (16), 109 (13), 97 (74), 96 (42), 95 (6), 83 (58), 81 (13), 71 (23), 69 (24), 67 (16), 57 (26), 55 (57), 43 (25), 41 (29).

C₂₂H₄₂ (306.6) Ber. C 86.19 H 13.81 Gef. C 86.40 H 13.93

meso-3,4-Dicyclohexyl-2,5-dimethylhexan (**9**): 4.0 g (15 mmol) *meso*-2,5-Dimethyl-3,4-diphenylhexan⁹⁾ wurden bei 200 °C mit 0.40 g Rh- und 0.10 g Ru-Katalysator (beide 5% auf Kohle) bei 300 at 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (86%), Schmp. 78–79 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.8–2.2 (m), 9.07 (CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 48.50 (d, C-3, -4), 38.61 (db, C-1'), 33.24 und 32.24 (tb, C-2'), 27.67 (d, C-2, -5), 27.67 und 27.41 (t, C-3'), 26.88 (t, C-4'), 23.30 und 22.26 (q, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 278 (1%, M⁺), 235 (6), 153 (3), 140 (6), 139 (60, M⁺/2), 138 (75), 126 (6), 124 (7), 112 (9), 110 (6), 97 (53), 83 (100), 82 (15), 81 (13), 80 (17), 71 (8), 69 (28), 67 (13), 57 (51), 43 (18), 41 (30).

C₂₀H₃₈ (278.5) Ber. C 86.33 H 13.67 Gef. C 86.36 H 13.50

meso-4,5-Dicyclohexyl-3,6-dimethyloctan (**10**): 0.80 g (2.6 mmol) *meso*-3,6-Dimethyl-4,5-diphenyloctan⁹⁾ wurden bei 220 °C mit 0.10 g Rh- und 0.030 g Ru-Katalysator (auf Al₂O₃) bei 300 at 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Das ölige Rohprodukt kristallisierte beim Versetzen mit Petrolether und wurde aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.72 g (86%), Schmp. 112–113 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.7–2.0 (m), 9.1 (d, CH₃).

C₂₂H₄₂ (306.6) Ber. C 86.19 H 13.81 Gef. C 86.30 H 13.93

meso-4,5-Dicyclohexyl-2,2,7,7-tetramethyloctan (**11**): 0.80 g (2.5 mmol) *meso*-2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyloctan⁹⁾ wurden bei 220 °C mit 0.10 g Rh- und 0.030 g Ru-Katalysator (auf Al₂O₃) bei 300 at 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Das Rohprodukt war nach ¹H-NMR-Analyse nur zu ca. 60% hydriert. Nachhydrierung bei 230 °C unter sonst gleichen Bedingungen ergab vollständigen Umsatz. Das kristalline Rohprodukt wurde zweimal aus wenig Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.69 g (83%), Schmp. 69–72 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.8–1.9 (m), 9.15 (s, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 334 (3%, M⁺), 251 (1), 168 (6), 167 (37, M⁺/2), 166 (100), 125 (5), 123 (5), 112 (4), 111 (35), 110 (32), 109 (6), 98 (5), 97 (69), 96 (6), 95 (6), 85 (16), 84 (11), 83 (24), 82 (11), 81 (9), 71 (22), 70 (8), 69 (13), 67 (8), 57 (91), 55 (23).

C₂₄H₄₆ (334.6) Ber. C 86.14 H 13.86 Gef. C 86.18 H 13.80

meso-1,2-Di(2-endo-norbornyl)-1,2-dicyclohexylethan (**12**): 0.80 g (2.2 mmol) *meso*-1,2-Di(2-endo-norbornyl)-1,2-diphenylethan⁹⁾ wurden bei 230 °C mit 0.10 g Rh- und 0.025 g Ru-Katalysator (auf Al₂O₃) bei 300 at H₂ 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Nach ¹H-NMR-Analyse des Rohproduktes betrug der Hydrierungsgrad ca. 74%, außerdem wurden etwa 25% unvollständig hydriertes Produkt nachgewiesen. Aus dem öligen Rohprodukt, versetzt mit wenig Ethanol, kristallisierte **12** bei ca. –12 °C nach 14 Tagen. Die Kristalle wurden mit Ethanol und wenig Petrolether gewaschen. Ausb. 0.45 g (54%), Schmp. 130–132 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.64–2.45 (m, charakteristische Maxima 2.2, 1.8, 1.5 und 1.3).

C₂₈H₄₆ (382.7) Ber. C 87.88 H 12.12 Gef. C 87.85 H 12.12

meso-1,2-Dicyclohexyl-1,2-bis(2-endo-methyl-2-exo-norbornyl)ethan (**15**): 0.80 g (1.95 mmol) 1,2-Bis(2-endo-methyl-2-exo-norbornyl)-1,2-diphenylethan⁹⁾ wurden bei 220 °C mit 0.10 g Rh- und 0.040 g Ru-Katalysator (auf Al₂O₃) bei 300 at H₂ 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Der Hydrierungsgrad war nach ¹H-NMR-Analyse des Rohproduktes ca. 80%. **15** kristallisierte durch Zugabe von Benzol/Petrolether (1:1). Ausb. 0.55 g (67%), Schmp. 171–174 °C (aus Petrolether). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.75–2.35 (m, charakteristische Maxima 2.2, 1.6), 1.1 (s, CH₃).

– MS (70 eV): $m/e = 327$ (<1%, $M^+ - 83$), 301 (1), 206 (4), 205 (22, $M^+ / 2$), 204 (7), 165 (4), 149 (4), 135 (2), 123 (11), 119 (7), 117 (8), 110 (10), 109 (100), 108 (10), 91 (8), 79 (8), 77 (10), 63 (17), 41 (12).

$C_{30}H_{50}$ (410.7) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.66 H 12.40

meso-1,2-Di-1-adamantyl-1,2-dicyclohexylethan (**16**): 0.80 g (1.7 mmol) *meso*-1,2-Di-1-adamantyl-1,2-diphenylethan⁹⁾ wurden bei 210°C mit 0.10 g Rh- und 0.040 g Ru-Katalysator (auf Al_2O_3) bei 300 at H_2 36 h wie für **2** beschrieben hydriert. Der Hydrierungsgrad war nach 1H -NMR-Analyse des Rohproduktes ca. 85%. Das nach einigen Stunden kristallisierende Rohprodukt wurde mit Ethanol digeriert (0.52 g, 63% Ausb.) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (29%), Schmp. 189–190°C. – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.75$ (mc, $CH_2[Ad]$), 1.95 (mc, $CH[Ad]$), 1.0–2.1 (m, C_6H_{11}). – MS (70 eV): $m/e = 462$ (<1%, M^+), 461 (<1), 326 (2), 243 (2), 231 (5), 230 (4), 191 (2), 190 (5), 136 (10), 135 (100), 134 (4), 107 (4), 93 (9), 91 (4), 83 (1), 79 (9), 67 (6), 55 (5), 41 (4).

$C_{34}H_{54}$ (462.8) Ber. C 88.48 H 11.52 Gef. C 88.29 H 11.56

Darstellung von **3** und **4**

trans-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen (**18**)¹⁰⁾: In 275 ml absol. THF wurden unter Eiskühlung und N_2 nacheinander portionsweise 11.5 ml (108 mmol) frisch dest. Titan-tetrachlorid und 14.7 g (223 mmol) Zn eingetragen. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde innerhalb 1 h eine Lösung von 10.0 g (0.10 mol) Pinakolon in 15 ml THF (absol.) unter starkem Rühren zugetropft und das Gemisch 48 h bei 65°C gerührt. Das nach Zugabe von 250 ml einer 10proz. K_2CO_3 -Lösung erhaltene Gemisch wurde 24 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde getrocknet und an einer kurzen Füllkörperkolonne der Ether abdestilliert. Das Rohprodukt wurde an einer 50-cm-Drehbandkolonne aufgetrennt. Hauptnebenprodukte waren Ausgangsmaterial und 3,3-Dimethyl-2-butanol zu etwa gleichen Anteilen. (In einigen Versuchen wurde ein geringerer Umsatz des Ketons festgestellt, die Ausb. an **18** sank dann auf 24%.) Erhalten wurden 11.3 g (67%), Sdp. 61°C/16 Torr (Lit.¹⁰⁾ 142°C). IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren waren in Übereinstimmung mit den Lit.-Daten¹⁰⁾.

DL- und *meso*-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan (**3**, **4**): 10 g (60 mmol) **18** wurden in etwa 500 ml Ethanol gelöst, mit 150 mg Palladium-Katalysator auf Kohle (10proz.) versetzt und bei 300 at H_2 und 80°C 20 h geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand an einer 50-cm-Drehbandkolonne destilliert. Erhalten wurden 5.4 g (54%) eines 9:1-Gemisches von **3** und **4** mit Sdp. 62–64°C/12 Torr. Auftrennung in der analytischen GC: 4-m-Stahlsäule, Silicongummi SE 30 15% auf Chromosorb, reduzierter N_2 -Gasstrom (8 ml/min), Ofentemp. 90°C, **3** $R_t = 37.5$ min, **4** $R_t = 40.3$ min mit überlappenden Peaks (mit einer Glaskapillarsäule wurde vollständige Trennung erzielt).

3: 1H -NMR ($CDCl_3/CCl_4$, TMS): $\delta = 0.72$ (d, $J = 7.5$ Hz; 3-, 4- CH_3), 0.86 (s, restliche CH_3), 1.48 (d, 3-, 4-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/CCl_4$, TMS): $\delta = 11.62$ (q, 3-, 4- CH_3), 28.07 (q; restliche CH_3), 34.42 (s; C-2, -5), 40.56 (d; C-3, -4). – MS (80 eV, GC gekoppelt): $m/e = 113$ (3%), 112 (5), 85 (9, $M^+ / 2$), 57 (100), 56 (25), 43 (19), 41 (16).

4: Analyse eines 1:4-Gemisches mit **3**: 1H -NMR ($CDCl_3/CCl_4$, TMS): $\delta = 0.87$ (d, $J = 7$ Hz; 3-, 4- CH_3), 0.92 (s; restliche CH_3), 1.86–1.95 (m, 8 Linien im Abstand von 3.5 Hz; 3-, 4-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, CCl_4 , TMS): $\delta = 17.31$ (q, 3-, 4- CH_3), 29.68 (q, restliche CH_3), 34.49 (s, C-2, -5), 46.57 (d, C-3, -4). – MS (80 eV, GC gekoppelt): $m/e = 151$ (1%), 111 (2), 109 (1), 96 (4), 85 (43, $M^+ / 2$), 84 (17), 69 (11), 57 (100), 55 (8), 43 (65), 41 (26). – CI (CH_4 , 0.15 Torr, MS-gekoppelt): $m/e = 155$ (2%), 114 (4), 113 (29), 112 (8), 100 (8), 99 (99), 97 (5), 86 (6), 85 (100, $M^+ / 2$), 71 (15).

Darstellung von 5 und 6

*1-Adamantylmethylketon*³¹⁾: Zu einer Lösung von 26.5 g (150 mmol) 1-Adamantancarbonsäure in 300 ml absol. Ether wurden unter N₂ und Eiskühlung langsam 175 ml (315 mmol) einer 1.8 M Lösung von Methylolithium in Ether (Fa. Alpha Products) getropft. Anschließend wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, dann mit 20 ml Aceton versetzt und mit 250 ml Wasser hydrolysiert. Die etherische Phase wurde mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte beim Abkühlen auf -20°C. Nach Absaugen wurde das rohe Keton bei ca. 100°C sublimiert. Ausb. 24.4 g (91%), Schmp. 53–54°C (Lit.³¹⁾ 94%, 54°C). – IR (CCl₄): 2910, 2855, 1700, 1452, 1420, 1360, 1351, 1265, 1228, 1180 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.65–1.99 (CH, CH₂), 1.92 (CH₃).

trans-2,3-Di-1-adamantyl-2-buten: In 275 ml absol. THF wurden nacheinander unter Eiskühlung und N₂ portionsweise 11.5 ml (108 mmol) frisch dest. Titantrichlorid und 14.7 g (223 mmol) Zn eingetragen. Nach 1 h Rühren wurden innerhalb 1 h unter fortgesetztem starkem Rühren 14.8 g (0.10 mol) Adamantylmethylketon in 30 ml THF zugetropft und das Gemisch 3 d unter Rückfluß erhitzt. Das nach Zugabe von 250 ml einer 10proz. K₂CO₃-Lösung erhaltene Produkt wurde 1 Woche kontinuierlich mit Ether extrahiert. Das durch Einengen der Etherphase ausgefallene Rohprodukt wurde aus Ether und danach aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (26%), Schmp. 229°C (Lit.¹⁰⁾ 15%, 228–230°C). – IR (KBr): 3075, 2985, 2910, 2885, 2855, 2680, 2660, 1480, 1475, 1445, 1438, 1383, 1370, 1355, 1342, 1307, 1255, 1180, 1130, 1100, 1075, 1025, 813 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 1.62–2.08 (m; CH₂, CH), 1.69 (s; CH₃).

Als Nebenprodukte wurden in wechselnden Anteilen gebildet: 1-(1-Adamantyl)ethanol; ein höher siedendes, ungesättigtes Keton [Sdp. 63°C/2 Torr; – IR: 3080, 3000, 2910, 2850, 2680, 2660, 1700, 1640, 1450, 1415, 1345, 1220, 1100, 1000, 905, 815 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 1.50–1.97 (m), 4.53–4.80 (m, *J* = 17 Hz; 2H), 5.4–4.7 (m, *J*₁ = 17, *J*₂ ≈ 10 Hz; 2H)] und ein Hydroxyketon [Schmp. 126–128°C; – IR (KBr): 3500, 3000, 2935, 2900, 2850, 2680, 2660, 1680, 1450, 1375, 1370, 1360, 1345, 1330, 1305, 1200, 1165, wenig intensive Signale bei 1150–850, 820, 590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 1.07 (s; 3H), 1.21–2.07 (m; 3OH), 2.35 und 2.69 (2d, *J* = 17 Hz; 2H), 4.54 (s; 1H)].

DL-2,3-Di-1-adamantylbutan (5): 2.00 g (6.16 mmol) *trans-2,3-Di-1-adamantyl-2-buten* wurden in 300 ml Ethanol über 60 mg Palladium-Katalysator auf Kohle (10%) 24 h bei 80°C mit 300 at H₂ hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurde das kristalline Rohprodukt (Reinheit nach GC ca. 90proz., Rest 6), aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bei ca. 130°C sublimiert. Ausb. 1.04 g (52%), Schmp. 166°C (Reinheit nach GC 99proz.). – IR (KBr): 2990, 2975, 2930, 2910, 2900, 2845, 2675, 2655, 1470, 1446, 1385, 1375, 1365, 1360, 1343, 1320, 1315, 1305, 1145, 1100, 1055, 1030, 825, 815 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 0.67 (d, *J* = 7.2 Hz; CH₃), 1.29 (q; 2-, 3-H), 1.41–1.94 (m; CHCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 10.43 (q; CH₃), 29.00 (d; CH₂–CH), 35.96 (CH–C), 37.54 und 40.08 (2t; CH₂), 39.49 (d; C-2, -3). – MS (70 eV): *m/e* = 326 (1%, M⁺), 191 (2), 190 (12), 164 (2), 163 (10, M⁺/2), 136 (13), 135 (100), 134 (12), 107 (6), 93 (10), 81 (6), 79 (11), 67 (6). – CI (CH₄, 0.15 Torr): *m/e* = 325 (13%), 225 (13), 247 (8), 225 (5), 195 (9), 189 (7), 163 (14), 136 (12), 135 (100), 134 (6), 126 (6).

C₂₄H₃₈ (326.5) Ber. C 88.27 H 11.73 Gef. C 87.66 H 11.93

meso-2,3-Di-1-adamantylbutan (6): 1.00 g (3.08 mmol) *trans-2,3-Di-1-adamantyl-2-buten* wurden in 300 ml Ethanol über 30 mg Palladium-Katalysator auf Kohle (10%) 24 h bei 80°C mit 100 at H₂ hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen fielen 0.60 g Rohprodukt

Tab. 5. Kinetische Verfolgung der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe

Nr.	Solvens/ Fänger	GC-Bedin- gungen ^{a)}	<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁴ [s ⁻¹]	$\sigma \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	<i>n</i> ^{b)}	<i>t</i> _{1/2} [min]	
2	Tetralin ^{c)}	SE 30	453	1.46	3.3	—	78	
3	Mesitylen ^{c)}	<i>n</i> -Dodecan ^{d)} A/80°C	454.3	6.895	19	11	17	
			440.5	2.849	4.8	9	41	
			425.0	1.021	3.0	9	113	
			415.5 ^{e)}	0.502	0.54	15	230	
			405.0 ^{e)}	0.308	1.4	7	376	
4	Mesitylen ^{c)}	<i>n</i> -Dodecan ^{d)} A/80°C	370.2 ^{e)}	0.0591	0.48	9	1950	
			415.5 ^{e)}	6.590	13	9	18	
			405.0 ^{e)}	3.460	4.4	7	33	
			370.2 ^{e)}	0.290	0.49	8	398	
			5	Tetralin ^{c)}	<i>n</i> -Octacosan D/230°C	491.6 ^{f)}	11.69	41
474.9	3.835	20				10	30	
470.3 ^{f)}	3.223	10				10	36	
464.7	2.038	2.5				12	57	
455.0 ^{f)}	1.639	7.9				7	71	
449.8	0.861	1.8				11	134	
437.7 ^{f)}	0.447	0.70				12	258	
427.8 ^{f)}	0.265	1.1				10	436	
396.0	0.0228	0.074				8	5060	
Mesitylen ^{c)}	425.0	0.315				1.7	7	367
6	Tetralin ^{c)}	<i>n</i> -Octacosan D/230°C				491.6 ^{f)}	5.987	14
			470.3 ^{f)}	1.826	4.2	10	63	
			455.0 ^{f)}	1.036	2.8	11	112	
			437.7 ^{f)}	0.394	0.39	12	294	
			427.8 ^{f)}	0.249	0.69	9	464	
8	Tetralin ^{c)}	SE 30	394.0	0.164	0.58		720	
			397.6	0.230	0.46		504	
			401.9	0.287	0.84		402	
			402.1	0.314	1.5		366	
			413.5	0.666	1.5		174	
9	Tetralin	SE 30	355.2	0.118	0.32		960	
			355.2	0.115	0.32		960	
			371.8 ^{e)}	0.463	1.2		252	
			383.8 ^{e)}	1.11	2.5		102	
			390.8 ^{e)}	1.70	4.5		66	
			393.0 ^{e)}	2.16	8.0		53	
			396.5 ^{e)}	2.94	5.8		40	
			403.5 ^{e)}	4.85	12		24	
10	Tetralin ^{c)}	SE 30	394.0	0.164	0.58		720	
			397.6	0.230	0.46		504	
			401.9	0.287	0.84		402	
			402.1	0.314	1.5		366	
			413.5	0.666	1.5		174	
11	Tetralin	SE 30	359.0	0.153	0.40		780	
			397.8 ^{e)}	2.56	4.7		45	
12	Tetralin	SE 30	359.0	0.265	0.51		438	
			397.8 ^{e)}	4.63	16		25	
15	Tetralin	SE 30	232.6	0.0772	0.35		1500	
			292.3	17.2	66		6.6	
16	Tetralin	SE 30	253.6	0.279	0.81		414	
			299.8	13.1	48		9	

^{a)} Angegeben wird: Standard, Säule, Ofentemperatur. Es handelt sich um gepackte Stahlsäulen SE 30 folgender Charakteristik: A 15% 4 m, B 15% 2 m, C 15% 1 m, D 1% 2 m. — ^{b)} Anzahl der Meßpunkte. — ^{c)} Das Lösungsmittel lag bei den Meßtemperaturen gasförmig vor. — ^{d)} GC-Trennung nur bei niedriger Trägergasströmung (10 ml/min N₂) möglich. — ^{e)} Gemeinsame Thermolyse von 3 und 4. — ^{f)} Gemeinsame Thermolyse von 5 und 6.

an, das noch ca. 40% **5** enthielt. Nach einer Sublimation, bei der sich die Isomerenverteilung nicht änderte, wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petrolether fraktioniert, wobei sich **6** jeweils in der Mutterlauge anreicherte. Erhalten wurden schließlich 0.23 g (38%) **6** in 85proz. Reinheit (GC), Schmp. 180–184°C. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 0.67 (d, J = 6.8 Hz; CH₃), 1.4–2.13 (m; CH₂, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CCl₄, TMS): δ = 13.82 (q; CH₃), 28.12 und 28.74 (2d; CH–CH₂), 36.73, 37.37, 38.40 und 39.53 (4t; CH₂), 37.70 und 40.02 (s; C–CH). – MS (70 eV, GC-gekoppelt): m/e = 205 (16%), 204 (41), 190 (<1), 189 (1), 176 (3), 163 (3, M⁺/2), 162 (3), 136 (12), 135 (100), 93 (12), 81 (5), 79 (14), 67 (6), 41 (6). – CI (CH₄, 0.15 Torr, MS-gekoppelt): m/e = 341 (71%), 340 (19), 339 (2), 325 (2), 257 (5), 256 (6), 216 (6), 206 (8), 205 (9), 204 (23), 181 (5), 180 (5), 179 (10), 163 (37), 136 (11), 135 (100).

Als Hauptprodukt der Hydrierung (ca. 50% Ausb. nach GC) entstand 2,3-Di-1-adamantyl-1-buten. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.92 (d; CH₃), 1.40–2.07 (m; CH), 4.82 (m; C=CH₂). – MS (70 eV, GC-gekoppelt): m/e = 296 (1%), 267 (2), 190 (15), 148 (5), 136 (18), 135 (100), 107 (7), 95 (6), 79 (14), 67 (7), 55 (6), 41 (5).

Kinetische Messungen

Jeweils 0.15 ml der ca. 0.1 M Stammlösung des Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Mikropipette in eine Ampulle gefüllt und entgast. 8–15 Ampullen, die ca. 5 min lang etwa 100° unterhalb der Meßtemperatur *T* vorthermostatisiert worden waren, ließ man unterschiedliche Zeiten *t* im Thermostaten der Meßtemperatur *T*. Die erste Probe, der die Zeit *t* = 0 zugeordnet wird, wurde nach 5 min entnommen. Die Zeiten der anderen Proben wurden gleichmäßig über einen Meßbereich von 2–3 Halbwertszeiten des thermischen Zerfalls verteilt.

Die Abnahme der Konzentration des Kohlenwasserstoffs mit fortschreitender Thermolyse-dauer *t* wurde gaschromatographisch verfolgt. Dazu wurde die Lösung einer Standardsubstanz (i. a. eine 0.05–0.1 M Lösung eines *n*-Alkans im gleichen Solvens) in genau bemessenen Mengen (0.05–0.3 ml) den Probenlösungen zugesetzt, so daß Kohlenwasserstoff und Standard etwa gleich große Peaks im GC hervorriefen. Die Auswertung erfolgte nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung, die statistische Fehlerrechnung mit einem Rechenprogramm^{16a)}. Bei **3** und **4** bzw. **5** und **6** wurden Stammlösungen der Gemische für die gleichzeitige kinetische Verfolgung der Thermolyse verwendet.

Bei Messungen über 380°C zersetzen sich die verwendeten Lösungsmittel in merklichem Ausmaß. Daß es sich dabei um einen Spontanzerfall handelt, der die Kinetik des gelösten Kohlenwasserstoffs nicht beeinflusst, wurde durch Thermolyse der reinen Lösungsmittel und Produktvergleich (GC) sichergestellt. Es war besonders darauf zu achten, daß weder der eingesetzte Kohlenwasserstoff noch dessen Zerfallsprodukte von Peaks des Lösungsmittels und seiner Zerfallsprodukte im Gaschromatogramm verdeckt wurden. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 5.

1) ^{1a)} XIV. Mitteil.: R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980). – ^{1b)} XV. Mitteil.: C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980). – ^{1c)} Aus den Dissertationen G. Hellmann, Univ. Freiburg, 1977, und S. Hellmann, Univ. Freiburg 1981.

2) H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, Chem. Ber. **113**, 3441 (1980).

3) C. Rüchardt, Steric Effects in Free Radical Chemistry, Top. Curr. Chem. **88**, 1 (1980).

4) ^{4a)} H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978); für neue EFF-Rechnungen siehe: ^{4b)} W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3149 (1978). – ^{4c)} E. Osawa, H. Shirahama und T. Matsumoto, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4824 (1979).

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

- 6) 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).
- 7) ^{7a)} L. S. Bartell und T. L. Boates, *J. Mol. Struct.* **32**, 379 (1976). – ^{7b)} F. Heinrich und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **110**, 1246 (1977). – ^{7c)} L. Lunazzi, D. Macciantelli, F. Bernardi und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4573 (1977). – ^{7d)} W. Ritter, W. Hull und H.-J. Cantow, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3093.
- 8) M. Möller, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 9) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).
- 10) D. Lenoir, *Chem. Ber.* **111**, 411 (1978); *Synthesis* **1977**, 553.
- 11) L. P. Lindemann und J. Q. Adams, *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971).
- 12) ^{12a)} H.-D. Beckhaus und K. H. Eichin, Publikation in Vorbereitung. – ^{12b)} Dissertation K. H. Eichin, Univ. Freiburg 1981.
- 13) W. Tsang, *J. Chem. Phys.* **43**, 352 (1965), Gasphasenmessung.
- 14) ^{14a)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977). – ^{14b)} N. L. Allinger und Y. H. Yuh, QCPE Programm Nr. 395 (1980).
- 15) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- 16) ^{16a)} W. Barbe, Dissertation, Univ. Freiburg 1981. – ^{16b)} R. C. Cvetanovic und D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 481 (1977).
- 17) H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110**, 878 (1977), und spätere Veröffentlichungen.
- 18) 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).
- 19) ^{19a)} Den Einfluß der „inneren Beweglichkeit“ hochverzweigter Verbindungen auf ihre Bildungsentropie ΔS_f^\ddagger und Molwärme C_p wollen wir in folgenden Arbeiten untersuchen (vgl. Lit. ^{16a}, ^{19b}). – ^{19b)} G. Kratt, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 20) Die unterschiedliche Bezugstemperatur von H_{sp} einerseits (25°C) und ΔG^\ddagger (300°C) bzw. ΔH^\ddagger (T_m) schränkt die Vergleichbarkeit ein. Die Umrechnung auf eine einheitliche Vergleichstemperatur scheidet an den bisher unbekanntem Wärmekapazitäten C_p der Ethane bzw. C_p^\ddagger der Thermolyse (vgl. Lit. ^{19b}).
- 21) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., S. 21, J. Wiley, New York 1976.
- 22) Für eine aktuelle Diskussion von „Nicht-Potential-Effekten“ siehe C. D. Chalk, B. G. Hutley, J. McKenna, L. B. Sims und I. H. Wilms, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 260 (1981).
- 23) ^{23a)} H.-D. Beckhaus, Manuskript in Vorbereitung. – ^{23b)} H.-D. Beckhaus, Structure and Strain of Alkyl Radicals by Molecular Mechanics Calculations, Kurzvortrag am III. International Symposium on Organic Free Radicals, 31. 8. – 4. 9. 81, Freiburg.
- 24) ^{24a)} G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2441 (1974). – ^{24b)} Bei dem in Lit. ^{24a)} geschätzten Betrag von 22 kcal/mol für die „Aktivierungsenthalpie“ der Dimerisierung von **26** handelt es sich offensichtlich um einen ΔG^\ddagger -Wert.
- 25) D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
- 26) ^{26a)} J. Kaiser, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1980. – ^{26b)} H.-H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2463 (1978).
- 27) Für eine kleine Auswahl von C_q - C_q -Alkanen ^{1a)} ergibt sich ebenfalls eine Korrelation von ΔG^\ddagger mit D_{sp} : ΔG^\ddagger (300°C) = 64 – 0.8 D_{sp} . Die Differenz zum Achsenabschnitt der analogen Korrelation für die C_t - C_t -Alkane (Abb. 3A) beträgt demnach nur 2 kcal · mol⁻¹.
- 28) ^{28a)} C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970). – ^{28b)} S. W. Benson, *Angew. Chem.* **90**, 868 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 812 (1978). – ^{28c)} R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1367 (1975). – ^{28d)} J. R. Larson, N. D. Epiotis und S. S. Shaik, *Tetrahedron* **37**, 1205 (1981).
- 29) H.-D. Beckhaus, *Fresenius, Zeitschr. Analyt. Chem.* **20**, 240 (1980).
- 30) K. T. Serijan und P. H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 365 (1952).
- 31) S. Hala und S. Lauda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 2692 (1960).

[42/82]