

Chem. Ber. 116, 1017–1041 (1983)

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 1

Struktur und Spannungsenthalpie tetrasubstituierter Bernsteinsäuredinitrile¹⁾

Werner Barbe^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, Hans-Jörg Lindner^b
und Christoph Rüchardt^{* a}

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

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 18. Juni 1982

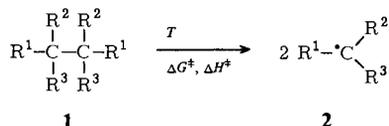
Elf durch Alkyl- oder Arylgruppen tetrasubstituierte Bernsteinsäuredinitrile wurden, teilweise als *meso*- und DL-Diastereomere, dargestellt. Durch Verbrennungskalorimetrie wurden von vier Bernsteinsäuredinitrilen Bildungsenthalpien ΔH_f° und Spannungsenthalpien H_{sp} bestimmt, die es, zusammen mit Literatur-Werten ermöglichten, das Kraftfeld MM2 zur Berechnung der Bildungswärmen ΔH_f° von Nitrilen und Dinitrilen zu parametrisieren. Mit dem Kraftfeld wurden zusätzlich Rotationsbarrieren, Konformationsgleichgewichte, Dipolmomente und Strukturen berechnet. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten, u. a. den Röntgenstrukturanalysen der Dinitrile **7d** und **7g**, ist gut. Die Zusammenhänge zwischen Strukturparametern und Spannungsenthalpien werden diskutiert.

Substituent Effects on the C–C-Bond Strength, 1 Structure and Strain Enthalpy of Tetrasubstituted Succinonitriles¹⁾

Eleven Succinonitriles, tetrasubstituted by alkyl or aryl groups, were prepared, partially as pure *meso*- and DL-diastereomers. For four of them standard heats of formation ΔH_f° and strain enthalpies H_{sp} were determined from heats of combustion. Their values were used together with data from the literature to deduce the CN-base value required for the computation of heats of formation ΔH_f° of nitriles and dinitriles with Allinger's MM2 force field. In addition rotational barriers, conformational equilibria, dipole moments and structures were determined by force field calculations. The agreement with experimental data as e. g. the X-ray structures of **7d** and **7g** was good. The relationships between strain and structure are discussed.

In einer Reihe von Publikationen^{2–5)} haben wir gezeigt, daß zwischen der Struktur, der Spannungsenthalpie und der thermischen Stabilität hochverzweigter Kohlenwasserstoffe eindeutige Beziehungen bestehen. Mit der Verzweigung der Seitenketten $R^1 - R^3$ in **1** steigt deren Spannungsenthalpie H_{sp} ^{6,7)}, die experimentell durch Verbrennungskalorimetrie³⁾ oder rechnerisch durch Kraftfeldrechnungen^{3,8)} bestimmt werden kann, an. Linear parallel mit der Spannungsenthalpie H_{sp} sinkt die Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger bzw. ΔH^\ddagger) des homolytischen Zerfalls in die Radikale **2**^{2,4)}. Berücksichtigt man die in den Radikalen **2** verbleibende Restspannung⁵⁾, die durch Kraftfeldrechnungen

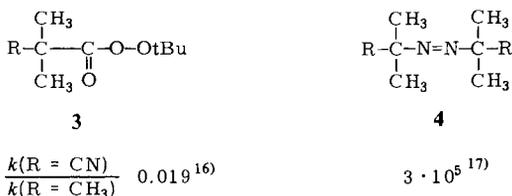
abgeschätzt werden kann⁹⁾, und den Temperaturunterschied zwischen der Bestimmung von ΔH^\ddagger (300 °C) einerseits und H_{sp} (25 °C) andererseits^{5,10,11)}, so ergibt sich für die Beziehung zwischen ΔH^\ddagger der Thermolyse und H_{sp} von **1** eine gute Korrelation mit der Steigung von ca. 0.8 – 1.0^{5,11)}. Die Rekombination der Radikale **2** verläuft daher allenfalls über eine kleine Aktivierungsbarriere, die maximal 10–20% der Spannungsenthalpie von **1** entspricht^{5,11)}. Ist einer der Reste $R^1 - R^3$ eine Phenylgruppe, so ergibt sich trotz der Resonanzstabilisierung der Radikale **2** eine entsprechende Beziehung zwischen ΔG^\ddagger oder ΔH^\ddagger und H_{sp} ^{2,11,12)}. Die Aktivierungsenthalpie der Thermolyse liegt dann aber um ca. 18 kcal · mol⁻¹ niedriger als bei den rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen, weil zwei durch Benzylresonanz stabilisierte Radikale **2** entstehen^{2,11,12)}.



Die nun sehr konsistente Analyse dieser Beziehungen zwischen thermischer Stabilität und Spannungsenthalpie wird durch ebenso konsistente Folgen der Spannungsenthalpie auf die Struktur von **1** i.e. auf Bindungslängen, Bindungswinkel und Konformationsgleichgewichte ergänzt^{2-5,11,12)}.

Da sich diese Analyse wie oben abgeleitet zur Bestimmung der Resonanzenergie von α -Phenylgruppen auf Radikalzentren eignet^{2,11,12)}, haben wir nun begonnen, mit diesem Verfahren allgemein Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, d.h. ihren Resonanzeffekt auf benachbarte Radikalzentren zu bestimmen. Als erstes wählten wir die Nitrilgruppe aus und wir berichten in dieser Arbeit über Synthesen, thermodynamische Daten und Strukturdaten einer Reihe tetrasubstituierter Bernsteinsäuredinitrile.

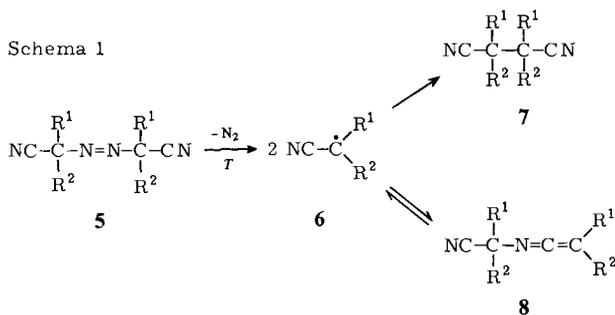
Der Einfluß von α -Nitrilgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Alkylradikalen ist bereits in verschiedenen Reaktionen untersucht worden¹³⁾. Weil die Geschwindigkeit von Radikalbildungsreaktionen durch verschiedene Effekte – polare Effekte, sterische Effekte, radikalstabilisierende Effekte – bestimmt wird^{2,13-15)}, ergab sich dabei auch kein einfaches konsistentes Bild. So bewirkt der Austausch einer α -ständigen Methylgruppe gegen eine Cyangruppe bei der Thermolyse des Peresters **3** eine starke Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit¹⁶⁾, bei der Thermolyse der Azoverbindung **4** aber eine starke Erhöhung¹⁷⁾.



In beiden Fällen werden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt 2-Cyan-2-propylradikale gebildet. So wundert es auch nicht, daß die Resonanzenergie¹⁸⁾ von α -Cyanalkylradikalen zwischen 2.5 und 12 kcal · mol⁻¹ abgeschätzt wurde¹⁹⁾.

Synthesen und spektroskopische Eigenschaften

Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Tetraalkylbernsteinsäuredinitrile **7** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) erfolgte in Anlehnung an die Literatur²⁰⁾ durch Thermolyse der entsprechenden Azonitrile **5** in inertem Solvens.



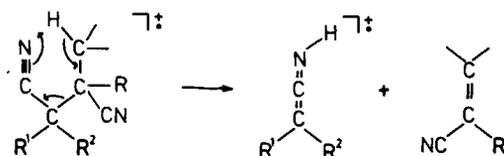
	a	b	c	d	e	f	g	h
R^1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	CH ₃
R^2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉
	j		k		l		m	
R^1	-[CH ₂] ₄ -		-[CH ₂] ₅ -		-[CH ₂] ₆ -		CH ₃	
R^2	-		-		-		C ₆ H ₅	

Da die begleitende Bildung der Ketenimine **8** reversibel ist²¹⁾, kann die Ausbeute der Dinitrile durch lange Reaktionszeiten unter strengem Feuchtigkeitsausschluß optimiert werden. Mit steigender Größe der Reste R^1 und R^2 sank die Ausbeute von 75% für **7a** auf 55% für **7g**, vermutlich weil Disproportionierungsreaktionen der intermediär auftretenden α -Cyanalkylradikale **6** an Bedeutung gewinnen. Die Synthese von **7h** gelang weder auf diesem Weg²²⁾ noch durch Kolbe-Elektrolyse der 2-Cyan-2,3,3-trimethylbutansäure²³⁾. Die Bernsteinsäuredinitrile **7b – d** und **f** entstehen nach GC-Analyse als Gemische von *meso*- und *DL*-Form im Verhältnis angenähert 1: 1. Bei **7b** und **7d** konnten die reinen Diastereomeren durch Kristallisation erhalten werden, bei **7c** und **7f** ließ sich nur die *meso*-Form rein isolieren²⁴⁾. 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**7m**) wurde durch oxidative Kupplung von 2-Phenylpropionitril mit NaOCH₃/I₂ als *meso*/*DL*-Gemisch (ca. 2.5 : 1) dargestellt^{25,26)}.

Sämtliche Dinitrile besitzen im linienarmen IR-Spektrum die charakteristische Nitrilbande mittlerer Intensität zwischen 2222 und 2240 cm⁻¹. Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen von β -ständigen Protonen liegen bei 2.25 (CH in *meso*-**7f**), 1.58 – 1.67 (CH₂) bzw. 1.39 – 1.55 (CH₃) (in ppm gegen TMS in CDCl₃). Die abweichend hohe Verschiebung der β -CH₂-Protonen in **7e** (1.84/1.86) weist auf Rotationsbehinderung der Ethylseitenkette hin (für Konsequenzen bei den EFF-Berechnungen s. Tab. 3). Die Spektren derjenigen Verbindungen, die CX₂-Gruppen in Nachbarschaft zu einem Asymmetriezentrum enthalten, weisen die erwarteten Diastereotopie-Effekte auf. Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale (CDCl₃/TMS) stimmen mit wenigen Ausnahmen, so z. B. den quartären C-Atomen in **7d, e** und **g** innerhalb von $\pm 1 - 2$ ppm mit den nach der GRANT-PAUL-Regel²⁷⁾ berechneten Werten überein¹⁾.

In den Massenspektren (70 eV) war die Intensität der Molekülpeaks in fast allen Fällen $< 1\%$. Die Intensität des $M^+ / 2$ -Signals variiert zwischen 21% (*meso-7f*) und 100% (*meso-7m*), was auf die leichte Spaltung der zentralen CC-Bindung hinweist. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Intensität dieses Signals und der thermischen Stabilität¹⁾ ist allerdings nicht feststellbar. Als konkurrierenden Fragmentierungsweg erkennt man die McLafferty-Umlagerung an der hohen Intensität des $M^+ / 2 + 1$ -Signals (Schema 2). In den durch chemische Ionisation CI (CH_4 , 0.15 Torr) aufgenommenen Massenspektren ist immer das $M + \text{H}^+$ -Signal der Basispeak. Die anschließende Abspaltung von HCN ($M^+ - \text{CN}$) ist in den meisten Beispielen der bevorzugte Fragmentierungsweg neben der Spaltung der zentralen CC-Bindung ($M^+ / 2$)¹⁾, die nur bei den thermisch labilsten Verbindungen, z. B. **7f** und **7l** größere Bedeutung besitzt.

Schema 2



Bildungsenthalpien, Spannungsenthalpien und Rotationsbarrieren

Um den Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität¹⁾ und Spannungsenthalpie $H_{\text{sp}}^6)$ in dieser Reihe prüfen zu können²⁾, war es nötig, die Bildungswärmen der Bernsteinsäuredinitrile **7** zu bestimmen. Hierfür bieten sich wieder Kraftfeldrechnungen⁸⁾ an. Da deren Qualität für Nitrile und insbesondere für Dinitrile noch nicht ausführlich getestet war, bestimmten wir für die Verbindungen **7a**, **7b** und **7g** erst die Bildungsenthalpien experimentell durch thermochemische Messungen. Hierzu wurden die Proben durch mehrfaches Umlösen aus Ethanol und Sublimation mit 99.995% Reinheit (GC) präpariert. Zur Bestimmung der Verbrennungswärme $\Delta H_c^\circ(c)$ wurden jeweils 0.2 bis 0.3 g Festsubstanz in einem isoperibolen Kalorimeter unter Zusatz von ≤ 0.04 g Paraffinöl bekannten Brennwertes verbrannt, wie beschrieben³⁾. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Verbrennungswärme $\Delta H_c^\circ(c)$ von jeweils 6–7 Verbrennungsexperimenten finden sich in Tab. 1.

Aus den Verbrennungsenthalpien berechnet man die molaren Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(c)$ der kristallisierten Verbindungen durch stöchiometrische Berücksichtigung der Bildungsenthalpien der Produkte CO_2 ($\Delta H_f^\circ(g) = -94.051 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und H_2O ($\Delta H_f^\circ(l) = -68.3150 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie wurden die Schmelzenthalpien ΔH_m und die Umwandlungsenthalpien ΔH_T vor dem Schmelzpunkt auftretender Phasenübergänge gemessen. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Die Verdampfungsenthalpien ΔH_v der Dinitrile **7a**, **7b** und **7g** wurden mit den neuen Inkrementen von *Ducros*²⁸⁾ abgeschätzt. Als Summe der Verdampfungsenthalpien ΔH_v , der Umwandlungsenthalpien ΔH_T und der Schmelzenthalpien ΔH_m errechnen sich die zur Ermittlung der Standardbildungsenthalpien in der Gasphase $\Delta H_f^\circ(g)$ benötigten Sublimationsenthalpien ΔH_{Sub} . Aus $\Delta H_f^\circ(g)$ erhält man³⁾ durch Abziehen der aus Inkrementen berechneten Normwerte $\Delta H_f^{\text{N}7)}$ die Spannungsenthalpien $H_{\text{sp}}^6)$.

Tab. 1. Experimentell bestimmte thermochemische Daten (Angaben in kcal · mol⁻¹)^{a)}

Nr.	R ¹	R ²	$\Delta H_c^0(c)^{(b)}$ ± s ^{a)}	$\Delta H_f^0(c)^{(c)}$ ± s ^{a)}	ΔH_m Schmp. °C ^{d)}	ΔH_T ^{e)} °C	ΔH_v ^{f)}	ΔH_{Sub} ^{g)}	$\Delta H_f^0(g)^{(h)}$	H_{sp}^0 ⁱ⁾
7a	CH ₃	CH ₃	-1165.87 ± 0.31 ^{j)}	3.57 ± 0.31	1.65 169	3.95 73	14.88	20.48 ^{o)}	24.05	7.3
7a ^{k)}	CH ₃	CH ₃	-	4.75 ± 0.15	1.708 168 - 169	4.327 ^{k)} 71 - 73		19.4 ± 0.4	24.15 ± 0.4	7.4
7b	CH ₃	C ₂ H ₅	-1479.00 ± 0.31 ^{m)}	-8.03 ± 0.31	6.401 97	-	16.94	23.34 ^{o)}	15.31	8.8
meso										
7g	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	-3047.49 ± 0.89 ⁿ⁾	-63.20 ± 0.89	8.2 87	1.0	27.26	36.50 ^{o)}	-26.70	25.9

a) Die Standardabweichung s berücksichtigt die Streuung sämtlicher eingehender Meßwerte. - b) Verbrennungsenthalpie der kristallisierten Verbindung bei 25,0 °C. - c) Bildungsenthalpie der kristallisierten Verbindung bei 25,0 °C. - d) Schmelzenthalpie; Mittelwert aus Doppelbestimmung. - e) Umwandlungsenthalpie und -temperatur. - f) Verdampfungsenthalpie nach Inkrementen von Ducros²⁸⁾. - g) Sublimationsenthalpie. - h) Standardbildungsenthalpie in Gasphase. - i) Spannungsenthalpie $H_{sp} = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^0(l)$. - j) s. Lit.²⁹⁾. - k) s. Lit.²⁹⁾. - l) ± 0.026%. - m) ± 0.021%. - n) ± 0.041%. - o) Errechnet nach $\Delta H_{Sub} = \Delta H_m + \Delta H_T + \Delta H_v$.

Tab. 2. Ermittlung des CN-Gruppeninkrements (Basiswert) zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie mit dem Kraftfeld MM2 (Angaben in kcal/mol)

Verbindung	$\Delta H_f^0(\text{exp})$	$\Delta H_f^0(\text{MM2})^a)$	Differenz
Succinonitril	50.12 ± 0.14 ³¹⁾	-10.20	60.32
7a	24.16 ± 0.43 ^{29a)}	-36.47	60.63
Inkrement für eine CN-Gruppe = 60.48			
Durchschnitt = 60.48			
Inkrement für eine CN-Gruppe = 30.24			

a) Ohne CN-Inkrement.

Zur rechnerischen Ermittlung der Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ bzw. der Spannungsenthalpien $H_{\text{sp}}^{(6)}$ benützten wir das Kraftfeld MM2 von *Allinger*⁸⁾, das sich sowohl zur Bestimmung der Bildungsenthalpien als auch der Strukturen gespannter aliphatischer²⁻⁵⁾ und phenylsubstituierter¹¹⁾ Kohlenwasserstoffe bereits ausgezeichnet bewährt hat.

Um aus der mit dem Kraftfeld berechneten „sterischen Energie“ eines Moleküls die Standardbildungsenthalpie zu erhalten, muß noch ein Basiswert addiert werden, der sich aus Gruppeninkrementen zusammensetzt^{8,30)}. Da für die Cyangruppe im MM2-Programm⁸⁾ noch kein Inkrement hierfür vorhanden war, mußte dieses durch Vergleich mit der Lit.-bekannten experimentell bestimmten Bildungsenthalpie von Bernsteinsäuredinitril³¹⁾ und Tetramethylbernsteinsäuredinitril²⁹⁾ berechnet und ergänzt werden, wie in Tab. 2 dargestellt.

Zur Berechnung der Spannungsenthalpie H_{sp} der Verbindungen **7** benötigt man noch die Normwerte der Bildungsenthalpien ΔH_f^{N} ^{6,7)}, die durch Inkremente berechnet werden⁶⁾. Wir verwenden hierfür die Inkremente von *P. v. R. Schleyer*⁷⁾ für aliphatische Gruppen und die von *Beckhaus* für aromatische Gruppen^{11c,12,32)}.

Für die Nitrilgruppe haben wir als Beitrag zur spannungsfreien Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{\text{N}}(\text{CN}) = 28.80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeleitet, wodurch einfache Alkylnitrile als spannungsfrei definiert werden (s. exp. Teil). Dem Succinonitril wird nach dieser Definition eine Spannungsenthalpie $H_{\text{sp}} = 2.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugewiesen, verursacht durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Dinitril. Dies stimmt zahlenmäßig ausgezeichnet überein mit dem nach dem MM2-Kraftfeld⁸⁾ berechneten Term $H_{\text{Dipol}} = 2.56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. Lit.^{31c)}).

In Tab. 3 finden sich die mit dem Kraftfeld MM2 und den neuen Inkrementen für die Cyangruppe berechneten Standardbildungsenthalpien und Spannungsenthalpien verschiedener Diastereomerer und Rotamerer der Dinitrile **7**. Dabei wurde berücksichtigt, daß im Schema dieses Kraftfeldes für jede nicht terminale Bindung mit freier Rotation ($E_{\text{Rot}} < 7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ein Betrag von $0.36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zur Bildungsenthalpie zu addieren ist⁹⁾. Die Zahl *n* der jeweils zu berücksichtigenden Bindungen ist in Tab. 3 genannt. Das Konformere niedrigster Energie ist für jede Verbindung gekennzeichnet.

Ein Vergleich der Rechenwerte aus Tab. 3 mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß das MM2-Kraftfeld auch die Enthalpiewerte der Bernsteinsäuredinitrile ausgezeichnet beschreibt. Tab. 4 belegt, daß die experimentell und rechnerisch bestimmten Bildungsenthalpien bzw. Spannungsenthalpien sehr gut übereinstimmen, obwohl die zur Ermittlung notwendigen Verdampfungsenthalpien aus Inkrementrechnungen stammen²⁸⁾.

Aus den Bildungsenthalpien der verschiedenen Rotameren der Succinonitrile **7**, die teilweise in Tab. 3 aufgeführt sind, lassen sich *Konformerengleichgewichte* voraussagen, die mit experimentellen Werten bzw. mit solchen aus ab initio-Rechnungen verglichen werden können. Für Bernsteinsäuredinitril sagt die Kraftfeldrechnung einen Energieunterschied von $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für *anti*- und *gauche*-Isomeres in der Gasphase voraus, während aus ab initio-Rechnungen³³⁾ 0.48 bzw. $0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten werden und durch Elektronenbeugung³⁴⁾ und IR-Spektroskopie³⁵⁾ 1.53 bzw. $1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurden. Der MM2-Rechenwert $1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ des Energieunterschiedes

Tab. 3. Enthalpiedaten der Succinonitrile $7(\text{NC})\text{R}^1\text{R}^2\text{C} - \text{CR}^1\text{R}^2(\text{CN})$ nach Kraftfeldrechnungen^{b)} (Angaben in kcal · mol⁻¹)

Nr.	R ¹ , R ²	Rotamerer	n ^{a)}	Θ ^{b)}	ΔH _f ^o (g) ⁸⁾	ΔH _f ^{N(32)}	H _{sp} ⁶⁾
7a	CH ₃ , CH ₃	<i>anti</i>	1	180	24.0	17.2	7.2
		<i>gauche</i>		60	25.3		8.5
<i>meso</i> - 7b	CH ₃ , C ₂ H ₅	<i>anti</i>	3	180	17.2	6.9	10.7
		<i>gauche</i>		55	18.1		11.6
DL- 7b	CH ₃ , C ₂ H ₅	<i>anti</i>	3	174	17.1	6.9	10.6
		<i>gauche 1</i> ^{b)}		54	17.8		11.3
		<i>gauche 2</i>		51	18.4		11.9
<i>meso</i> - 7c	CH ₃ , <i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>anti</i>	5	180	6.5	-3.3	10.2
		<i>gauche</i>		54	7.3		11.0
DL- 7c	CH ₃ , <i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>anti</i>	5	174	6.3	-3.3	10.0
		<i>gauche 1</i> ^{b)}		57	7.1		10.8
		<i>gauche 2</i>		51	7.7		11.4
<i>meso</i> - 7d	CH ₃ , <i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>anti</i>	5	180	-5.0	-17.5	12.9
		<i>gauche</i>		55	-3.3		14.6
7e	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	<i>anti</i>	0	172	12.0	-3.3	15.7
<i>gauche</i>	56	12.6		16.3			
<i>meso</i> - 7f	CH ₃ , <i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>anti</i>	1	180	10.9	-7.2	18.5
		<i>gauche</i>		83	10.4		18.0
7g	<i>i</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>anti</i>	4	178	-28.8	-52.2	23.8
		<i>gauche</i>		72	-27.8		24.8
<i>meso</i> - 7h	CH ₃ , <i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>anti</i>	2	170	8.3	-23.6	32.6
		<i>gauche</i>		60	11.2		35.2
DL- 7h	CH ₃ , <i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>anti</i>	2	172	12.4	-23.6	36.4
		<i>gauche 1</i> ^{b)}		53	7.2		31.2
		<i>gauche 2</i>		56	12.0		36.0
7i	-[CH ₂] ₄ -	<i>anti</i>	1	179	34.6	16.4	18.6
7k	-[CH ₂] ₅ -	<i>anti</i>	1	180	15.4	6.1	9.7
7l	-[CH ₂] ₆ -	<i>anti</i>	1	180	24.1	-4.2	28.7
		<i>gauche</i>		56	23.3		27.9
<i>meso</i> - 7m	CH ₃ , C ₆ H ₅	<i>anti</i>	1	180	92.8	81.4	11.8
		<i>gauche</i>		60	97.2		14.2
DL- 7m	CH ₃ , C ₆ H ₅	<i>anti</i>	1	180	93.7	81.4	12.7
		<i>gauche 1</i> ^{b)}		60	94.2		13.2
		<i>gauche 2</i>		58	95.2		14.2

^{a)} Anzahl der den Berechnungen zugrunde gelegten Bindungen mit freier Rotation⁸⁾ (vgl. Text); Inkrement: 0.36 kcal · mol⁻¹. – ^{b)} NC–C–C–CN-Winkel; *gauche 1* ist die Konformation, bei der die beiden jeweils größten Alkylreste *anti*-ständig sind.

von *anti*- und *gauche*-Konformation von **7a** entspricht weitgehend dem Ergebnis einer ab initio-Rechnung (1.7 kcal · mol⁻¹)^{33b)}. Auch die berechneten Energieunterschiede verschiedener Diastereomere von **7** (s. Tab. 4) stimmen im allgemeinen gut mit unabhängig erhaltenen Werten überein: Die *meso*-Form von 2,3-Dimethylbernsteinsäuredinitril **7** (R¹ = H, R² = CH₃) ist nach der Kraftfeldrechnung 0.6 kcal · mol⁻¹ stabiler als das DL-Diastereomere. Nach ab initio-Rechnungen^{33b)} ergibt sich ein Unterschied von 0.7 kcal · mol⁻¹. Andererseits steht dem Rechenwert für den Unterschied der Diastereomerenenergie ΔΔH_f^o = 0.9 kcal · mol⁻¹ für **7m** zugunsten der *meso*-Form eine experimentell nachgewiesene Begünstigung der DL-Form um ΔΔG_f^o = 0.1 kcal mol⁻¹²⁶⁾ gegenüber. Diese Messungen wurden allerdings in Lösung durchgeführt.

Tab. 4. Vergleich experimenteller und berechneter Enthalpiedaten der Succinonitrile 7
(NC)R¹R²C – CR¹R²(CN) (Angaben in kcal · mol⁻¹)

Nr.	R ¹ , R ²	$\Delta H_f^\circ(g)$		H_{sp}		Differenz
		exp. ($\pm \sigma$) ^{b)}	ber.	exp.	ber.	
	H, H	50.1 ³¹⁾ ± 0.2	50.3	2.8	3.0	- 0.2
7a	CH ₃ , CH ₃	24.2 ²⁹⁾ ± 0.4	24.0	7.4	7.2	+ 0.2
7a	CH ₃ , CH ₃	24.1 ^{a)} ± 0.3	24.0	7.3	7.2	+ 0.1
meso-7b	CH ₃ , C ₂ H ₅	15.3 ^{a)} ± 0.3	17.2	8.8	10.7	- 1.9
7g	<i>i</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₉	-26.7 ^{a)} ± 0.9	-28.8	25.9	23.8	+ 2.1

^{a)} Siehe Tab. 1. – ^{b)} Die Standardabweichung σ bezieht sich auf $\Delta H_f^\circ(c)$; ΔH_v wurde nach Lit.²⁸⁾ abgeschätzt; ΔH_v (exp.) für 7a wurde zu 13.37 ± 0.40 kcal · mol⁻¹ bestimmt, nach Lit.²⁸⁾ schätzt man 14.88 kcal · mol⁻¹ (s. Tab. 1).

Das Rechenprogramm MM2^{8b)} ermöglicht in relativ einfacher Weise die Berechnung von Rotationsbarrieren, indem der betreffende Torsionswinkel in verschiedenen Stellungen fixiert wird und die Energie der jeweiligen Konformation durch Minimierung sämtlicher übriger Koordinaten berechnet wird (Wiberg-Boyd-Technik). Da aber die Rotationsbewegungen um verschiedene Bindungen in ein- und demselben Molekül derart miteinander gekoppelt sind, daß auf der Energiehyperfläche der energetisch günstigste Weg konformativer Beweglichkeit eingeschlagen wird, sind sehr aufwendige Kraftfeldrechnungen nötig, wenn man diese konformative Beweglichkeit des Gesamtmoleküls erfassen will³⁶⁾. Wir haben für die Dinitrile 7 unabhängig voneinander einige Rotationsbarrieren um die zentralen CC-Bindungen und um solche der Seitenkette berechnet. Einerseits ermöglichen diese Daten einen weiteren Vergleich mit experimentellen Messungen; andererseits hilft die Kenntnis der Form und der Höhe der Rotationsbarrieren bei der qualitativen Abschätzung der Entropie und der Wärmekapazität der Verbindungen 7. Diese Größen spielen bei der Diskussion der thermischen Stabilität der Dinitrile 7 eine Rolle¹⁾.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen in dieser Arbeit graphisch dargestellt³⁷⁾. Dabei ist zu beachten, daß sich die Enthalpiewerte auf die Gasphase beziehen – im MM2-Kraftfeld ist die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1.5$ vorgegeben – und sich daher von den in Lösung zutreffenden Werten unterscheiden (s. Lit.¹⁾). So dürften in polaren Medien die *gauche*-Konformationen relativ zur Gasphase begünstigt sein. Abb. 1a zeigt die Rotationsbarrieren d.h. die Änderung der Spannungsenthalpie H_{sp} mit dem Torsionswinkel θ um die zentrale CC-Bindung für die *meso*-Diastereomeren von 7a, 7b, 7d und 7f. In Abb. 1b sind die Torsionsbarrieren anhand der Änderung der sterischen Energie „SE“ für die Rotation der Ethylseitenkette in 7b und 7e aufgetragen.

Man erkennt aus Abb. 1, daß die Torsionsbarrieren für den *gauche-anti*-Konformationsübergang unter 8 kcal · mol⁻¹ liegen und damit keine Anomalität besitzen. Die Rotationspotentiale der zentralen Bindungen unterscheiden sich vornehmlich durch die

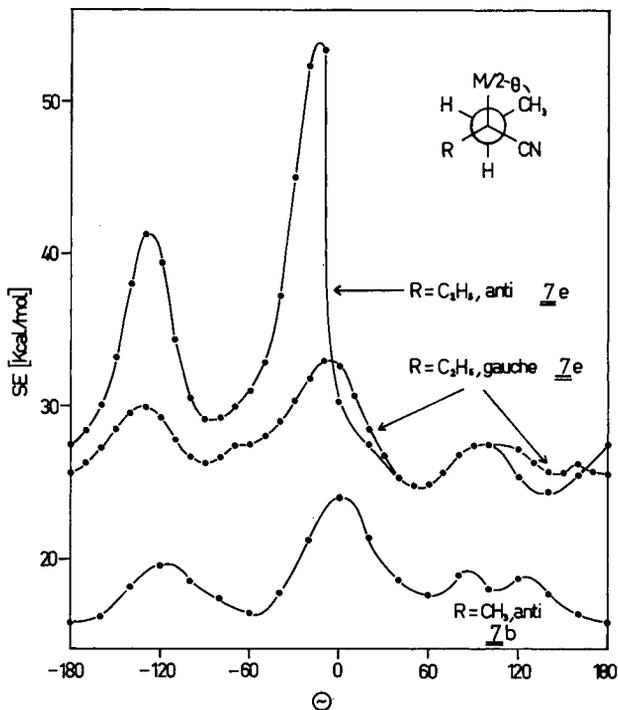
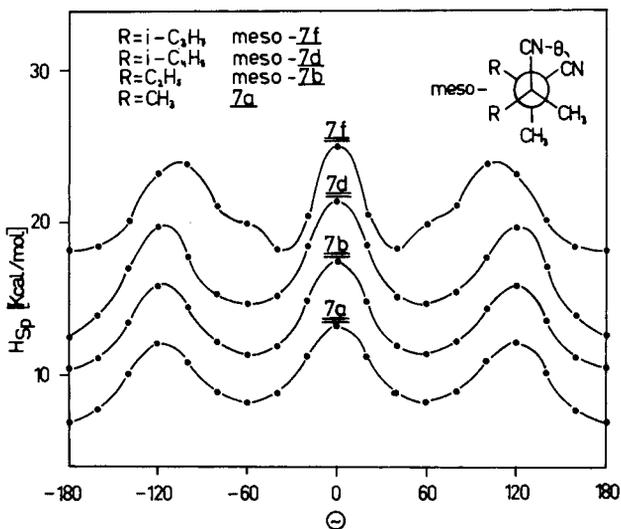


Abb. 1a. Rotationsbarrieren (Spannungsenthalpien)⁶⁾ um die zentrale CC-Bindung der 2,3-Dialkyl-2,3-dimethylsuccinonitrile **7a**, **7b**, **7d** und **7f** (*meso*-Reihe) nach Kraftfeldrechnungen.

Abb. 1b. Rotationsbarrieren (sterische Energie SE)⁸⁾ der Ethylseitenketten des *meso*-2,3-Diethyl-2,3-dimethylsuccinonitrils (**7b**) und des Tetraethylbernsteinsäuredinitrils (**7e**) nach Kraftfeldrechnungen⁸⁾ bei *anti*- bzw. *gauche*-Anordnung der zentralen CC-Bindung

energetische Lage der gesamten Kurve und nur wenig in der Höhe der Barrieren und Lage der Minima.

Tab. 5 zeigt, daß die Übereinstimmung der aus Kraftfeldrechnungen erhaltenen Barrieren mit den aus ab initio-Rechnungen^{33b)} bestimmten für Succinonitril wesentlich besser ist als für Tetramethylsuccinonitril (**7a**).

Tab. 5. Rotationsbarrieren in kcal · mol⁻¹

	<i>anti</i> → <i>gauche</i>		<i>gauche</i> → <i>gauche</i>	
	MM2 ⁸⁾	ab initio ^{a)}	MM2 ⁸⁾	ab initio ^{a)}
Succinonitril	3.9	3.2	4.6	4.8
7a	4.2	9.5	5.0	11.4

a) Aus ab initio (STO-3G)-Rechnungen^{33b)}.

Struktur und Dipolmomente

Rechnungen mit dem Kraftfeld MM2 liefern neben den thermochemischen Daten auch Voraussagen über die Struktur, d.h. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel, und ermöglichen sogar Vorausberechnungen von Dipolmomenten. In Tab. 6 ist die wichtigste auf diesem Wege erhaltene Strukturinformation für die energiegunstigsten Konformationen (s. Tab. 4) der Succinonitrile **7** enthalten.

Die Strukturvoraussagen der Kraftfeldrechnungen in Tab. 6 gestatten wieder die Prüfung durch experimentelle Daten der Kristallstrukturanalyse. Aus diesem Grund wurden von *meso*-2,3-Dimethyl-2,3-diisobutylbernsteinsäuredinitril (**7d**) und Tetraisobutylbernsteinsäuredinitril (**7g**) Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

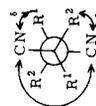
Die ORTEP-Darstellung des Moleküls **7d** und eine Gegenüberstellung beobachteter und mit MM2-Rechnungen berechneter Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Abb. 2 gegeben. Die Torsionswinkel um die Bindung C1 – C1' im Vergleich zu berechneten Werten sind in Abb. 4a zusammengestellt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, besitzt also *Ci*-Symmetrie. Die sich in den sehr großen Schwingungsellipsoiden der Kohlenstoffatome der Isobutylgruppe manifestierende starke Fehlordnung in der Isobutylgruppe bedingt sehr große Fehler der bestimmten geometrischen Daten ($\sigma_r \leq 2$ mp; $\sigma_\alpha \leq 1^\circ$) sowie systematisch verkürzte Bindungslängen in der Isobutylgruppe. Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der MM2-Rechnungen und der Messung ist daher nur in groben Umrissen möglich: Die Torsionswinkel um die zentrale Bindung stimmen gut überein. Die Abweichungen in den Bindungslängen sind sicher wesentlich durch die ungenauen Meßergebnisse verursacht und lassen keine detaillierte Diskussion zu.

Messung und Rechnung zeigen die gleiche Streckung des Moleküls in Richtung der Isobutylgruppen, die sich in den sehr großen Bindungswinkeln C1 – C1' – C2' (exp. 114°; MM2 112.0°) und C1 – C2 – C3 (exp. 123°, MM2 119.8°) ausdrückt. Die Stellung der Cyangruppe ist wenig gestört. Eine Verbesserung der experimentellen Daten ist nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen möglich.

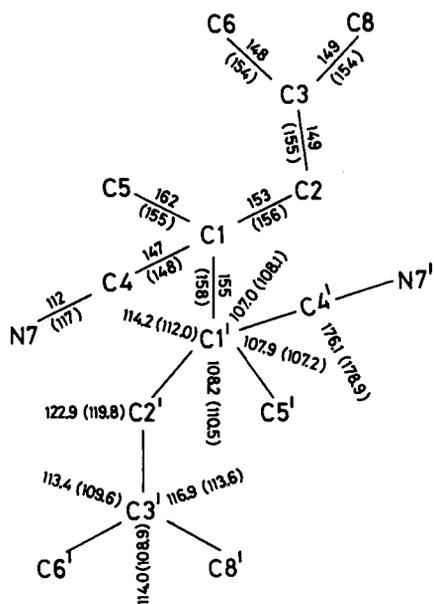
Die Ergebnisse der wesentlich genaueren Röntgenstrukturanalyse von **7g** sind in Abb. 3 und 4b zusammengestellt. Das Molekül besitzt aufgrund seiner Lage auf einem

Tab. 6. Ausgewählte Strukturdaten der Succinonitrile (NC)R¹R²C – CR¹R²(CN) 7 nach EFF-Rechnungen mit dem Kraftfeld MM2⁸⁾

Nr.	R ¹ , R ²	Bindungslängen ^{a)} [pm]		Bindungswinkel ^{b)} [°]			Torsionswinkel ^{b)}		
		C _q – C _q	C _q – C _α (R ²)	C _q – C _q – C _α (R ¹) C _q – C _q – C _α (R ²) C _q – C _q – CN	C _q – C _q – C _α (R ¹) C _q – C _q – C _α (R ²) C _q – C _q – CN	C _q – C _q – C _α (R ²) C _q – C _q – C _β (R ¹) C _q – C _q – C _β (R ²)	γ	δ	ε
7a	CH ₃ , CH ₃	156.2	154.4	106.6 109.8	—	180.0	61.1	61.1	61.1
<i>meso-7b</i>	CH ₃ , C ₂ H ₅	157.4	155.3	111.9 112.2 108.9	116.3	179.9	62.1	62.1	61.9
<i>meso-7c</i>	CH ₃ , <i>n</i> -C ₃ H ₇	157.6	155.4	111.9 112.2 108.8	116.7	179.7	62.0	62.0	62.2
<i>meso-7d</i>	CH ₃ , <i>i</i> -C ₄ H ₉	158.0	155.5	111.3 112.0 108.1	119.8	179.9	62.4	62.4	61.8
7e	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	158.2	155.4 155.7	110.3 112.1 107.5	116.5/116.6	171.6	71.8	71.8	51.3
<i>meso-7f</i>	CH ₃ , <i>i</i> -C ₃ H ₇	158.6	156.6	110.1 115.1 110.9	114.5 115.1	83.4	31.9	31.9	155.0
7g	<i>i</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₉	160.0	155.9 156.2	110.2 111.7	119.5/119.9	178.2	61.1	61.1	61.1
7i	–[CH ₂] ₄ –	154.8	154.0	106.6 113.8 114.1 111.0	104.8 ^{e)}	179.3	58.8	58.8	57.2
7k	–[CH ₂] ₅ –	157.5	154.9	112.2 112.3 108.7	114.0 ^{d)}	180.0	61.4	61.4	61.4
7l	–[CH ₂] ₆ –	158.7	154.9 155.2	111.2 112.2 106.5	117.2/118.8 ^{e)}	55.6	172.0	172.0	62.1
<i>meso-7m</i>	CH ₃ , C ₆ H ₅	156.4	153.0	112.0 111.2 109.7	121.2 121.7	179.8	65.1	65.1	60.0



a) s. Fischerprojektionsformel: $\left(\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ C_\alpha - C_\beta \\ | \\ C_\alpha - C_\beta \\ | \\ R^1 \end{array} \right)$. – b) s. Newman-Projektionsformel: $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ C_\alpha - C_\beta \\ | \\ C_\alpha - C_\beta \\ | \\ R^2 \end{array} \right)$.
 c) C_α – C_q – C_{α'} = 101.6°. – d) C_α – C_q – C_{α'} = 108.8°. – e) C_α – C_q – C_{α'} = 109.5°.



$C2 - C1 - C4: 111.8 (107.6)$

$C1' - C1 - C5: 107.6 (111.3)$

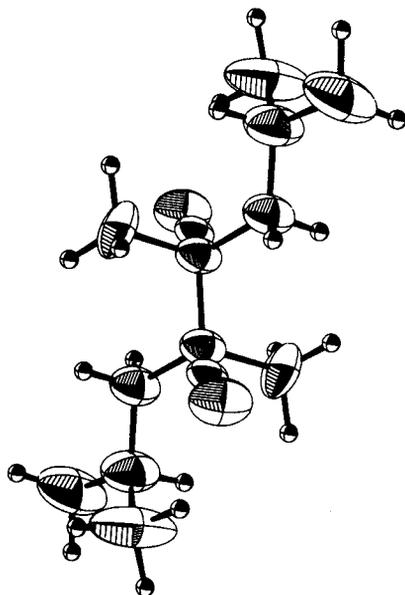
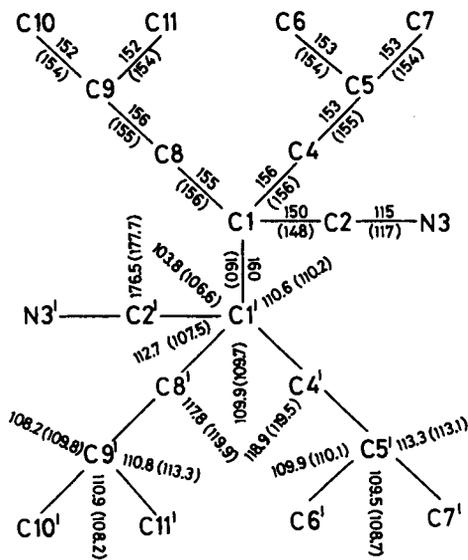


Abb. 2. ORTEP-Bild von **7d**: Bindungslängen und Bindungswinkel mit nach MM2-Verfahren berechneten Werten in Klammern



$C8 - C1 - C1': 111.3 (111.7)$

$C2 - C1 - C4: 108.3 (111.1)$

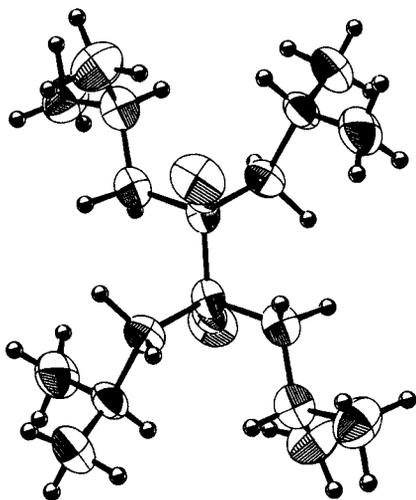


Abb. 3. ORTEP-Bild von **7g**: Bindungslängen und Bindungswinkel mit nach MM2-Verfahren berechneten Werten in Klammern

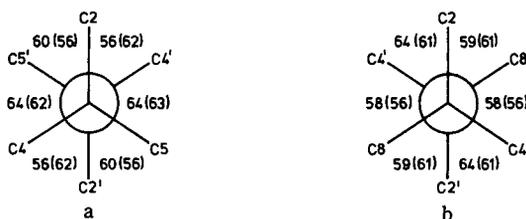


Abb. 4. Torsionswinkel um die Bindung C1–C1': a in **7d**, b in **7g**. Nach MM2-Verfahren berechnete Werte in Klammern

kristallographischen Inversionszentrum C_i -Symmetrie. Die Übereinstimmung zwischen MM2-Rechnung und Messung ist durchweg im Rahmen der Fehlerabschätzung ($\sigma_f \leq 1$ pm, $\sigma_\alpha \leq 0.7^\circ$).

Die Spannung des Moleküls äußert sich in der stark gedehnten zentralen Bindung (exp. 160 pm, MM2 160 pm) und den langen Bindungen C1–C4 (exp. 156 pm, MM2 156 pm) und C1–C8 (exp. 155 pm, MM2 156 pm). Die Isobutylgruppen sind durch die Spannung gestreckt, wie die Winkel C1–C8–C9 (118° bzw. 120°) und C1–C4–C5 (119° ; 120°) zeigen. Auffallend ist die Verdrängung der Cyangruppe zum Zentrum hin mit einem deutlich verkleinerten Winkel C1'–C1–C2 (exp. 104° , MM2 107°). Beide Messungen, besonders die an **7g**, beweisen, daß durch Kraftfeldrechnungen die Strukturen der hochgespannten Succinonitrile sehr gut beschrieben werden.

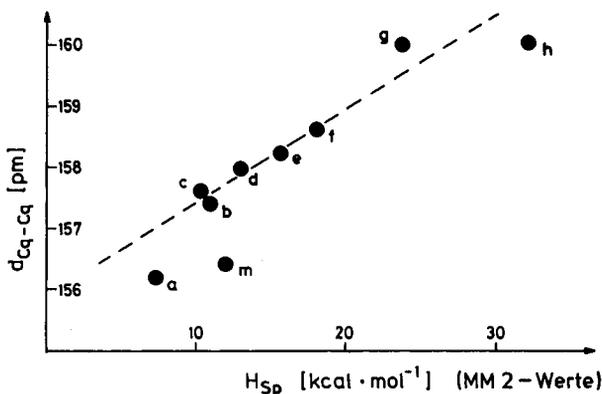


Abb. 5. Beziehung zwischen der zentralen C_q-C_q -Bindungslänge und der Spannungsenthalpie H_{Sp} ⁶⁾ der tetraalkylierten Bernsteinsäuredinitrile **7** (*meso*-Reihe) (MM2-Werte)³⁾

Der Einfluß der Molekülspannung auf Struktur und Konformationen der Bernsteinsäuredinitrile unterscheidet sich nur quantitativ von den bereits früher ausführlich diskutierten entsprechenden Beziehungen bei Kohlenwasserstoffen. Abb. 5 zeigt, daß wieder eine Beziehung zwischen der zentralen C_q-C_q -Bindungslänge und der Spannungsenthalpie besteht. Dabei fällt auf, daß die C_q-C_q -Bindung in **7m** eher kürzer ist, als es aus dieser Beziehung folgt. Die zentrale C_q-C_q -Bindungslänge von **7m** ist sicher wesentlich schwächer als die der Tetraalkylbernsteinsäuredinitrile **7a–k**¹⁾, weil bei der

Dissoziation von **7m** zwei α -phenylsubstituierte Radikale entstehen²⁾. Dies führt aber offenbar nicht zu einer Vergrößerung der Bindungslänge! Allgemein ist die Bindungsdehnung bei gleicher Spannung in der Reihe der Dinitrile **7** schwächer als in der Reihe der hexaalkylierten Ethane²⁾. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei den Succinonitrilen die kleine Nitrilgruppe noch Winkeldeformationen gestattet, wie man sie wesentlich ausgeprägter bei den tetrasubstituierten Ethanen ($C_1 - C_1$ -Reihe)²⁾, nicht aber bei den hexasubstituierten Ethanen ($C_q - C_q$ -Reihe)²⁾ gefunden hat. Dies zeigt sich z. B. darin, daß die $C_q - C_q - (CN)$ -Winkel in den meisten Beispielen komprimiert sind (s. Tab. 6).

Wie erwartet, ist keine klare Beziehung zwischen dem Bindungswinkel $C_q - C_q - C_\alpha(R^2)$ der Bernsteinsäuredinitrile **7** (*meso*-Reihe) und der Spannungsenthalpie H_{sp} festzustellen. Abb. 6 zeigt das Ergebnis der EFF-Rechnungen, wobei Daten für das nicht synthetisierte *meso*-**7h**¹⁾ mit aufgenommen wurden. Nur der Isopropylrest in **7f** und der *tert*-Butylrest in **7h** weichen dem durch α -Verzweigung verursachten erhöhten sterischen Druck durch starke Winkeldeformationen aus.

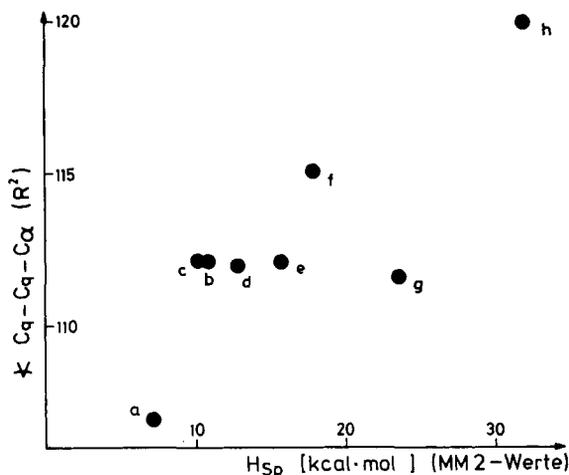


Abb. 6. Abhängigkeit des größten Bindungswinkels $C_q - C_q - C_\alpha(R^2)$ in **7** (*meso*-Reihe) von der Spannungsenthalpie H_{sp} (MM2-Rechenwerte)

Die Konformationen der Dinitrile **7** bleiben in den meisten Fällen normal gestaffelt mit nur wenig vom Idealwinkel 60° abweichenden Torsionswinkeln. Nur bei **7f** und **7h**, also den Verbindungen mit α -verzweigten Seitenketten, sind die Torsionswinkel stärker deformiert ($32 - 83^\circ$). Sogar die Dinitrile **7e** und **7i** mit vier gleichen Alkylseitenketten nehmen in der *anti*-Konformation nicht die höchst mögliche Symmetrie ein – wie man es auch bei den hexaalkylierten Ethanen festgestellt hat^{2,4)}. Die Alkylreste sind jeweils paarweise äquivalent, die $CN - C_q - C_q - CN$ -Torsionswinkel liegen bei 172° (**7e**) bzw. 178° (**7g**), was nach Modellbetrachtungen zu einer Verringerung von H,H-Abständen gegenüber der spiegelsymmetrischen Anordnung führt (vgl. auch Lit.³⁶⁾).

Die Energieunterschiede von *anti*- und *gauche*-Konformationen sind stets $\leq 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugunsten der *anti*-Konformation. Lediglich bei *meso*-**7f** ist die *gauche*-Form nach der Kraftfeld-

rechnung um $0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ energetisch bevorzugt. Dies liegt wahrscheinlich an dem in dieser Verbindung aufgeweiteten $C_q - C_q - C_a(R^2)$ -Bindungswinkel.

2,3-Dialkylbernsteinsäuredinitrile ($R^2 = H$) weichen dem durch Vergrößerung der Reste R^3 erhöhten sterischen Druck vornehmlich durch Winkeldeformation und nur in geringerem Maße durch Bindungsdehnung aus¹⁾. Dies führt, wie von der Reihe der tetraalkylierten Ethane her bekannt^{2,5)}, zu stark verzerrten Konformationen und ungewöhnlichen Bindungswinkeln¹⁾.

Schließlich läßt sich die Qualität des MM2-Kraftfeldes im Falle der Bernsteinsäuredinitrile noch anhand der berechneten *Dipolmomente* und deren Vergleich mit experimentellen Werten prüfen.

Die aus der Rechnung erhaltenen Dipolmomente beziehen sich dabei natürlich jeweils auf eine bestimmte Konformation und auf die im Kraftfeld vorgegebene Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1.5$. Es können auch andere Dielektrizitätskonstanten vorgegeben werden, die allerdings in ihrem Zahlenwert der Skala des Kraftfeldes angepaßt werden müssen³⁸⁾. Hierzu wurden mit dem Kraftfeld MM2 für verschiedene vorgegebene ϵ -Werte die Energie und das Dipolmoment der *anti*- und der *gauche*-Konformation von Tetramethylbernsteinsäuredinitril (**7a**) berechnet. Da man aus den relativen Konformationsenergien das Konformerengleichgewicht (Molenbruch x_{anti} und x_{gauche}) errechnen kann, läßt sich auch das Dipolmoment der Verbindung im Konformerengleichgewicht berechnen nach³⁹⁾

$$\mu^2 = x_{anti} \mu^2_{anti} + x_{gauche} \mu^2_{gauche}$$

Trägt man die so berechneten Dipolmomente von **7a** in ein Koordinatensystem gegen die ϵ_{MM2} -Werte auf, so erhält man eine Eichkurve (s. Abb. 7). Da für **7a** die Dipolmomente bei 25°C für CCl_4 (2.13 D)⁴⁰⁾, Benzol (2.78 D)⁴⁰⁾ und Dioxan (2.97 D)⁴¹⁾ experimentell bestimmt wurden, lassen sich mit diesen Werten aus der Eichkurve die dem

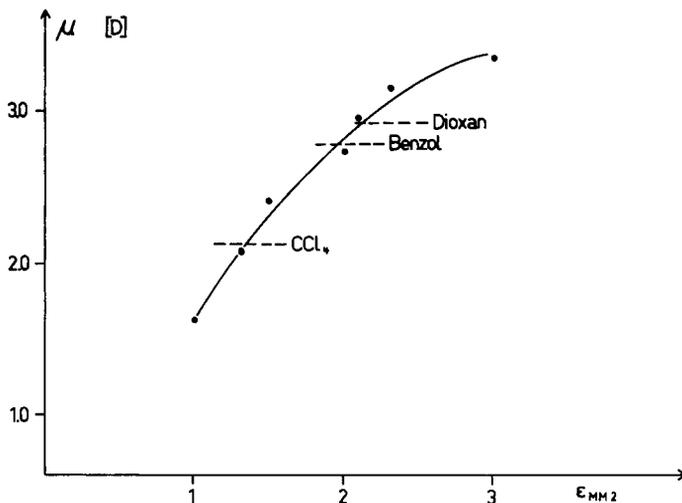


Abb. 7. Dipolmoment μ von **7a** bei 25°C als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{MM2} (s. Text)

Kraftfeld MM2 angepaßten Dielektrizitätskonstanten ϵ_{MM2} für diese Lösungsmittel entnehmen. Diese sind für Benzol, Dioxan und CCl_4 $\epsilon_{MM2} = 2.0, 2.1$ bzw. 1.3 . Da aus dem Energieunterschied der Konformeren (s. Tab. 1) mit Hilfe der Gleichungen

$$x_g = \exp(-\Delta E/RT); x_a + 2x_g = 1; \Delta E = E_{gauche} - E_{anti}$$

die Temperaturabhängigkeit des Konformerengleichgewichtes berechnet werden kann, lassen sich Dielektrizitätskonstanten ϵ_{MM2} bzw. Dipolmomente auch bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Diese Dielektrizitätskonstanten werden nun im Kraftfeld zur Berechnung der Dipolmomente anderer Bernsteinsäuredinitrile vorgegeben.

Der Vergleich von Rechenwerten und experimentellen Daten wird in Tab. 7 aufgeführt. In die Tabelle sind auch berechnete und experimentelle Daten für 2,3-Dialkylbernsteinsäuredinitrile aufgenommen worden. Die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Werten sind z. Teil minimal, bei den 2,3-Dialkylbernsteinsäuredinitrilen aber nicht unerheblich.

Tab. 7. Vergleich der mit dem Kraftfeld berechneten Dipolmomente mit experimentellen Werten der Bernsteinsäuredinitrile $(\text{NC})\text{R}^1\text{R}^2\text{C} - \text{CR}^1\text{R}^2(\text{CN})$

R ¹	R ²	Solvens (Temp.) (°C)	$\mu[\text{D}]$		Lit.	
			berechnet	experimentell		
H	H	Benzol (30)	3.54	3.50	40)	
		Benzol (45)	3.59	3.57	40)	
		Benzol (60)	3.63	3.65	40)	
H	<i>meso</i> CH ₃	Benzol (20)	2.63	4.07	41)	
		Benzol (51)	2.82	3.92	41)	
H	<i>meso</i>	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Benzol (25)	1.22	2.6	42)
H	DL	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Benzol (25)	5.85	5.8	42)
CH ₃	CH ₃	CCl ₄ (7)	1.93	1.98	43)	
		CCl ₄ (25)	2.07	2.13	43)	
		CCl ₄ (45)	2.21	2.30	43)	
		Benzol (25)	2.73	2.78	44)	
		Dioxan (25)	2.95	2.92	44)	
CH ₃	<i>meso</i>	C ₂ H ₅	Benzol (25)	3.71	3.5	42)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn A. Gerhardt für seine Hilfe bei den synthetischen Arbeiten, Frau J. Geiselmann und Frau P. Faller für die Messung der Verbrennungsenthalpien, Herrn E. Hickl für die Bestimmung der Schmelzenthalpien, Herrn Dr. E. Schaller, Gödecke AG, Freiburg, und Herrn Dr. J. Wörth für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. W. Hunkler für die Messung der NMR-Spektren. Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg danken wir für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit auf dem Großrechner UNIVAC 1100/8.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte benutzt: IR-Spektrometer 421 (Perkin-Elmer) und IR 5A (Beckman); ¹H-NMR-Spektrometer A 60 D und EM 390 der Fa. Varian sowie WM 250 der Fa. Bruker; ¹³C-NMR-Spektrometer WP 80 (Bruker). Massenspektrometer Finnigan 4000 (CI-Spektren und GC-MS-Kopplung) und SM 1 B (Varian).

Die gaschromatographischen Arbeiten wurden mit Fraktometern F 20 B und F 22 (FID) (Perkin-Elmer) mit elektronischen Integratoren Autolab (Vidar) und Minigrator (Spectra Physics) durchgeführt. ΔH_m und ΔH_T wurden mit dem Kalorimeter DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer gemessen.

Präparative Arbeiten

Die als Ausgangsmaterial für die Synthesen der Bernsteinsäuredinitrile **7** benötigten *Cyanazoverbindungen 5* sind sämtliche Lit.-bekannt. Sie wurden aus den Ketonen R^1R^2CO über die Ketazine^{20a)} und deren Umsetzung^{20a)} mit wasserfreier Blausäure⁴⁵⁾ oder direkt aus Keton, Hydrazinsulfat und KCN²⁰⁾ mit nachfolgender Oxidation^{20,23)} dargestellt.

Die *Tetraalkylbernsteinsäuredinitrile 7* wurden nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift^{20,23)} durch Thermolyse der Cyanazoverbindungen **5** erhalten: Eine Lösung von 0.4–2.0 mol/l **5** in einem inerten Solvens wie Toluol, CCl₄ oder Chlorbenzol wurde unter Feuchtigkeitsschluss zwischen 1 h und 1 Tag unter Rückfluß gekocht und anschließend im Rotationsverdampfer eingengt. Der zurückbleibende Kristallbrei wurde mehrfach kristallisiert.

Tetramethylbernsteinsäuredinitril (7a): Reaktionszeit 7 h in siedendem Toluol. Nach Zugabe eines gleichen Volumens Petroether bei –4°C kristallisierte **7a** aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 75%; Schmp. 167°C (Lit.^{20b)} 75–81%; 168–170°C). – IR (KBr): 2237 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.55 (s.) – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 23.44 (CH₃), 39.41 (C_q), 121.43 (CN); – MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 1%), 121 (M⁺ – CH₃, 4%), 69 [(M⁺ / 2 + 1), 100%], 68 (M⁺ / 2, 38%)

meso- und DL-2,3-Diethyl-2,3-dimethylbernsteinsäuredinitril (7b): Reaktionszeit 20 h in siedendem CCl₄; durch Umkristallisieren aus Ligroin konnten die beiden Diastereomeren von **7b** rein isoliert werden.

meso-7b: 40% Ausb.; Schmp. 98–100°C (Lit.²³⁾ 22%, 99–100°C). – IR (KBr): 2235 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.18 (t, 6H), 1.45 (s, 6H), 1.58 (q, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 9.80 (CH₃ – CH₂), 19.13 (CH₃ – C_q), 28.16 (CH₂ – CH₃), 44.92 (C_q), 120.75 (CN). – MS (70 eV): m/e = 164 (M⁺, <1%), 135 (M⁺ – C₂H₅, 8%), 109 (13), 108 (5), 107 (43), 94 (6), 84 (6), 83 (M⁺ / 2 + 1, 100%), 82 (M⁺ / 2, 51%), 69 (5), 68 (93), 56 (11), 55 (23), 54 (11), 53 (14), 52 (6). – MS-Cl (0.15 Torr, CH₄): m/e = 165 [(M + H)⁺, 100%], 138 [(M – CN)⁺, 12%], 111 [(M + H – 2HCN)⁺, 4%], 82 (M⁺ / 2, 2%).

DL-7b: 35% Ausb.; Schmp. 43–45°C (Lit.²³⁾ 17%, 44–45°C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.18 (t, 6H), 1.44 (s, 6H), 1.61 (q, 4H).

meso-2,3-Dimethyl-2,3-dipropylbernsteinsäuredinitril (7c): Reaktionszeit 24 h in CCl₄; Ausb. 12%; Schmp. 79–80°C (Lit.²³⁾ 21%, 83–85°C). – IR (KBr): 2236 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/HMDS): δ = 1.01 (t), 1.39 (s), 1.27–1.97 (m); Integration wegen Signalüberlappung nicht möglich. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 14.11 (CH₃ – CH₂), 18.90 (CH₂ – C_q), 44.31 (C_q), 120.99 (CN). – MS (70 eV): m/e = 192 (M⁺, <1%), 135 (6), 123 (10), 108 (5), 107 (29), 97 [(M⁺ / 2 + 1), 65%], 96 (M⁺ / 2, 45%), 82 (9), 70 (5), 69 (19), 68 (100), 53 (6). – MS-Cl (0.15 Torr, CH₄): m/e = 193 [(M + H)⁺, 100%], 166 [(M – CN)⁺, 23%], 139 [(M + H – 2HCN)⁺, 6%].

meso-2,3-Diisobutyl-2,3-dimethylbernsteinsäuredinitril (7d): Reaktionszeit 24 h in siedendem CCl₄. Ausb. 90% Rohprodukt, aus dem durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol die beiden Diastereomeren isoliert wurden.

meso-7d: 36% Ausb.; Schmp. 93.5–95°C (Lit.⁴⁶⁾ 94–95°C). – IR (KBr): 2229 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 0.98 (d, 6H), 1.05 (d, 6H), 1.44 (s, 6H), 1.62 (d, 4H), 1.80 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 19.9 (CH₃ – C_q), 23.0/24.7 (CH₃ – CH), 25.7 (CH), 43.3

(CH₂), 43.7 (C_q), 121.5 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 220$ (M⁺, <1%), 205 (M⁺ – CH₃, 6%), 149 (8), 111 [(M⁺/2 + 1), 60%], 110 (M⁺/2, 40%), 95 (13), 68 (100), 57 (11). – MS-Cl (0.15 Torr, CH₄): $m/e = 221$ [(M + H)⁺, 100%], 194 [(M – CN)⁺, 20%].

DL-7d: 33% Ausb.; Schmp. 58–59°C (Lit.⁴⁶) 58–59°C). – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): $\delta = 0.96$ (d, 6H), 1.04 (d, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.60 (d, 4H), 1.78 (m, 2H).

Tetraethylbernsteinsäuredinitril (7e): Reaktionszeit 6.5 h in siedendem Chlorbenzol; Ausb. 57%; Schmp. 46–47°C aus Ethanol (Lit.⁴⁷) 58%; 47°C). – IR (KBr): 2229 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): $\delta = 1.13/1.15$ (2t, 12H, $J = 7$ Hz), 1.84/1.86 (2q, 8H, $J = 7$ Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 10.18$ (CH₃), 26.90 (CH₂), 48.10 (C_q), 120.63 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 192$ (M⁺, <1%), 163 (M⁺ – C₂H₅, 9%), 97 [(M⁺/2 + 1), 100%], 96 (M⁺/2, 61%).

meso-2,3-Diisopropyl-2,3-dimethylbernsteinsäuredinitril (7f): Reaktionszeit 9 h in siedendem CCl₄; Ausb. 23%; Schmp. 59–61°C aus Ligroin (Lit.²³) 13%, 67–68°C). – IR (KBr): 2231 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/HMDS): $\delta = 1.11/1.19$ (2d, 12H), 1.41 (s, 6H), 2.20 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 192$ (M⁺, <1%), 150 (M⁺ – C₃H₆, 7%), 149 (M⁺ – C₃H₇, 9%), 135 (6), 123 (10), 108 (16), 107 (100), 97 [(M⁺/2 + 1), 20%], 96 (M⁺/2, 21%), 82 (28), 43 (19), 41 (20).

Tetraisobutylbernsteinsäuredinitril (7g): Reaktionszeit 1 h in siedendem Benzol; Ausb. 55%; Schmp. 87–88°C aus Ethanol (Lit.²⁰) 89–90°C). – IR (KBr): 2234 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): $\delta = 0.98$ (d, 12H, $J = 6.4$ Hz), 1.07 (d, 12H, $J = 7$ Hz), 1.56 (m, 8H), 1.82 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 23.4/24.9$ (CH₃ – CH), 26.1 (CH), 44.6 (CH₂), 48.1 (C_q), 120.8 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 304$ (M⁺, <1%), 191 (10), 154 (5), 153 [(M⁺/2 + 1), 47%], 152 (M⁺/2, 33%), 111 (9), 110 (100), 96 (7), 93 (10), 69 (5), 67 (6), 57 (7), 55 (5), 43 (13), 41 (16). – MS-Cl (0.15 Torr, CH₄): $m/e = 305$ [(M + H)⁺, 100%], 303 (10), 278 [(M – CN)⁺, 18%], 222 (5), 189 (9), 155 (6), 154 (51), 153 (15), 152 (M⁺/2, 24%), 110 (7). – MS-NCI (0.15 Torr, CH₄): $m/e = 278$ (9%), 190 (6), 161 (9), 153 (11), 152 (M⁺/2, 100%).

1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-dicarbonitril (7i): Reaktionszeit 6 h in siedendem Toluol; 52% Ausb.; Schmp. 96–98°C aus Ether/Petrolether (1:1) (Lit.⁴⁸) Schmp. 98.5–99°C). – IR (KBr): 2230 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): $\delta = 1.83$ –2.17 (m). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 24.62$ (CH₂ – CH₂), 36.43 (CH₂ – C_q), 50.46 (C_q), 122.43 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 147$ (24%), 120 (26), 119 (13), 95 [(M⁺/2 + 1), 100%], 94 (M⁺/2, 31%), 68 (16), 67 (16).

1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-dicarbonitril (7k): Reaktionszeit 8 h in siedendem Toluol; zur Isolierung wurde die Reaktionslösung auf –4°C gekühlt. Nach 14 h war **7k** in 69% Ausb. auskristallisiert; Schmp. 220°C (Lit.⁴⁸) 65%; 224–225°C). – IR (KBr): 2222 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): $\delta = 1.30$ –2.25 (m). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 23.11$ (CH₂ – CH₂), 24.83 (CH₂ – CH₂), 30.97 (CH₃ – C_q), 46.42 (C_q), 120.34 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 216$ (M⁺, 5%), 109 [(M⁺/2 + 1), 100%], 108 (M⁺/2, 53%).

1,1'-Bicycloheptyl-1,1'-dicarbonitril (7l): Reaktionszeit 22 h in siedendem CCl₄; 32% Ausb.; Schmp. 145.4–146°C (Lit.⁴⁸) 75%, 145.5–147°C). – IR (KBr): 2232 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): $\delta = 1.2$ –2.6 (m). – ¹³C-NMR (CDCl₃/HMDS): $\delta = 22.19$ (CH₂ – CH₂), 25.02 (CH₂ – CH₂), 31.87 (CH₂ – C_q), 48.25 (C_q), 119.77 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 244$ (M⁺, <1%), 124.9 (9), 123 [(M⁺/2 + 1), 94%], 122 (M⁺/2, 100%), 108 (6), 95 (29), 94 (14), 82 (6), 81 (15), 80 (13), 79 (6), 68 (6), 67 (15), 56 (18), 55 (18), 54 (8), 53 (11), 43 (5), 42 (8), 41 (33). – MS-Cl (0.15 Torr, CH₄): $m/e = 245$ [(M + H)⁺, 100%], 243 (7), 219 (10), 218 [(M – CN)⁺, 59%], 191 [(M + H – 2HCN)⁺, 12%], 124 (5), 123 (9), 122 (M⁺/2, 10%).

Versuche zur Darstellung von 2,3-Di-tert-butyl-2,3-dimethylbernsteinsäuredinitril (7h)

a) 2.0 g (8.1 mmol) 2-Cyan-3,3-dimethyl-2-azobutan²²) wurden 5 Tage in 20 ml Benzol gekocht. Anschließend wurden alle bis 70°C/15 Torr (Badtemp. 100°C) flüchtigen Stoffe abdestilliert.

Aus dem geringen dunklen öligen Rückstand konnte **7h** nicht zur Kristallisation gebracht werden im Gegensatz zu Lit.²², aber in Übereinstimmung mit Lit.²³.

b) 15.5 g (0.10 mol) 2-Cyan-2,3,3-trimethylbutansäure⁴⁹ und 0.2 g KOH wurden in 100 ml absol. Methanol gelöst. Zur Elektrolyse diente ein durch Leitungswasser kühlbares 200-ml-Becherglas, das mit einer Spiralanode und einer Netzkathode (Winkler-Elektrode der Fa. Heraeus), beide aus Pt-Ir (90 : 10), bestückt war. Die erforderliche konstante Gleichspannung wurde einem Konstant-Spannungsnetzteil der Fa. Gossen (Modell 3) entnommen. Die Elektrolyse wurde mit der Klemmspannung 60–66 V, der Stromstärke 1.0–1.3 A bei 30–35 °C durchgeführt. Nach 3 h war der pH-Wert 7 erreicht und die Elektrolyse wurde abgebrochen. Nachdem selbst unter Kühlung auf –4 °C keine Kristallisation zu erreichen war, wurde eine GC-MS-Analyse durchgeführt¹. Als einziges Hauptprodukt wurde ein Addukt von Methanol an das Ketenimin **8** ($R^2 = t\text{Bu}$, $R^1 = \text{CH}_3$) nachgewiesen¹.

meso- und *DL*-2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**7m**)²⁵: Zu 0.22 mol NaOCH_3 in 100 ml absol. Methanol wurden unter Rühren 13.1 g (0.1 mol) 2-Phenylpropionitril gegeben und anschließend eine Lösung von 12.8 g (0.05 mol) Iod in 100 ml absol. Ether getropft. Die Lösung verfärbte sich gelb und es schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der nach 1 h und Verdünnen mit 100 ml Wasser abfiltriert wurde. Ausb. 4.4 g (35%) Rohprodukt, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum²⁶ die *meso*- und die *DL*-Form im Verhältnis 2.5 : 1 enthielt. Durch Umkristallisieren aus Methanol (200 ml/g) konnten 2.8 g (23%) *meso*-**7m** mit Schmp. 234 °C (Lit.²⁶ 224 °C) isoliert werden. – ¹H-NMR ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 1.73$ (s, 6H), 7.38 (m, 10H). – ¹³C-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 22.97$ (CH_3), 50.46 (C_q), 120.60 (CN), 127.95/128.51 ($\text{C}_{\text{Ph}}^{\text{ortho}}$), 129.24 ($\text{C}_{\text{Ph}}^{\text{para}}$), 134.99 ($\text{C}_{\text{Ph}}^{\text{i}}$). – MS (70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , <1%), 131 [$(\text{M}^+ / 2 + 1)$, 77%], 130 ($\text{M}^+ / 2$, 100%), 103 (35), 79 (19).

Aus den Mutterlaugen konnte durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Ether die *DL*-Form²⁵ isoliert werden: 1.2 g (10%); Schmp. 139–141 °C (Lit.²⁵ 146 °C). – ¹H-NMR ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 2.01$ (s, 6H), 7.32 (m, 10H).

Thermochemische Messungen

Verbrennungskolorimetrie: Das verwendete isoperibole Kalorimeter und die Arbeitsweise wurden bereits beschrieben³. Zur Steuerung diente ein Rechner HP 9815 mit HP-IB-Interface zum Quarz-Thermometer HP 2804 A/HP 1811 A (Fa. Hewlett-Packard). Nach dem Versuch wurde die entstandene Säure ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) durch Titration mit 0.1 N NaOH bestimmt und in die Auswertung⁵⁰ miteinbezogen. Die für die Berücksichtigung des Paraffinöls und des Zündfadens und sonst noch notwendigen Hilfsgrößen wurden bereits beschrieben³. Für die Nitrile **7a**, **7b** und **7g** wurden folgende Hilfsgrößen geschätzt: Dichte = 1.0 ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$); spez. Wärme = 0.4 ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); $\Theta V / \Theta T = 0.1$ ($\text{mm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$); Atommasse N = 14.0067 (IUPAC 1971): Die Meßergebnisse und ihre Auswertung finden sich in den Tabellen 8–10.

Schmelzenthalpien und Umwandlungsenthalpien: Nach dem üblichen Meßverfahren wurden 0.7–4.6 (± 0.001) mg der Probe in einem druckdichten Aluminiumpfännchen im DSC-2-Kalorimeter mit 5 K/min aufgeheizt. Das Meßsignal wurde von einem Tischrechner (Fa. Commodore) aufgezeichnet und ausgewertet. Als Eichsubstanz diente Indium. Die Schmelz- und Umwandlungsenthalpien (Mittelwerte aus je 2 Messungen) sind in Tab. 1 angegeben.

Kraftfeldrechnungen

Die EFF-Rechnungen wurden durchgeführt mit dem Programm MM2^{8b}) in der Version von 1980, angepaßt an die Rechenanlage UNIVAC 1100/8. Dieses Programmpaket wurde bereits von den Autoren mit Parametern und Funktionen für Alkylnitrile (wie **7a–l**) versehen, die konsistent

Tab. 8. Verbrennungskalorimetrie von 7a^{a)}

<i>m</i> (7a)(g)	0.24731	0.24185	0.23927	0.22889	0.23615	0.24163
<i>m</i> (Öl)(g)	—	0.01377	0.01601	0.02890	0.01716	0.02108
<i>m</i> (Faden)(g)	0.00048	0.00053	0.00040	0.00048	0.00047	0.00045
Δt_c (K) ^{b)}	0.95312	1.00236	1.00358	1.02675	0.99858	1.03749
ε (calor)($-\Delta t_c$)(cal)	-2117.57	-2226.96	-2229.67	-2281.15	-2218.56	-2218.56
ε (cont)($-\Delta t_c$) ^{c)} (cal) ^{c)}	-3.42	-3.61	-3.61	-3.72	-3.61	-3.75
ΔE (korr. Standard-Bedingungen)(cal) ^{d)}	0.90	0.92	0.92	0.92	0.91	0.94
ΔE_{Zers} (HNO ₃)(cal)	3.97	4.51	4.45	5.45	3.46	5.45
$-m\Delta u_c^\circ$ (Öl)(cal)	—	151.13	175.70	317.13	194.94	231.67
$-m\Delta u_c^\circ$ (Faden)(cal)	1.94	2.14	1.63	1.93	1.89	1.81
Δu_c° (7a)(cal/g)	-8546.4	-8555.7	-8559.1	-8459.1	-8546.8	-8551.2
<i>Mittelwerte</i> ($\pm \sigma$):						
Δu_c° (7a)(cal/g)	-8551.5 (± 2.1) ^{e)}					
ΔH_c° (7a)(kcal/mol)	-1165.87 (± 0.31) ^{e)}					
ΔH_f° (7a)(kcal/mol)	3.57 (± 0.31)					

a) Auftriebskorrektur vorgenommen, Bezeichnung der Größen wie in Lit.⁵⁰⁾. - b) $\Delta t_c = t_f - t_i + \Delta t_{\text{korr.}}$. - c) ε (cont)($-\Delta t_c$) = ε^i (cont)($t_i - 25^\circ\text{C}$) + ε^f (cont)($25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{korr.}}$). - d) Summe der Posten 81-85, 87-90, 93 und 94 in Lit.⁵⁰⁾. - e) = 0.026%.

Tab. 9. Verbrennungskalorimetrie von 7g^{a)}

<i>m</i> (7g)(g)	0.22187	0.22359	0.22143	0.22501	0.22458	0.22209
<i>m</i> (Öl)(g)	0.01599	0.02066	0.03073	0.02400	0.03117	0.04414
<i>m</i> (Faden)(g)	0.00047	0.00055	0.00050	0.00051	0.00033	0.00058
Δt_c (K) ^{b)}	1.07711	1.10788	1.15013	1.13330	1.16554	1.21788
ε (calor)($-\Delta t_c$)(cal)	-2393.04	-2461.40	-2555.27	-2517.88	-2589.51	-2243.82
ε (cont)($-\Delta t_c$) ^{c)} (cal) ^{c)}	-3.89	-4.00	-4.17	-4.10	-4.23	-4.43
ΔE (korr. Standard-Bedingungen)(cal) ^{d)}	0.80	0.82	0.84	0.84	0.86	0.89
ΔE_{Zers} (HNO ₃)(cal)	3.18	1.72	3.37	3.43	3.65	3.57
$-m\Delta u_c^\circ$ (Öl)(cal)	175.43	226.78	337.29	263.43	342.04	484.45
$-m\Delta u_c^\circ$ (Faden)(cal)	1.90	2.21	2.01	2.05	1.33	2.36
Δu_c° (7g)(cal/g)	-9984.1	-9988.1	-10004.8	-10007.4	-9998.1	-9989.0
<i>Mittelwerte</i> ($\pm \sigma$):						
Δu_c° (7g)(cal/g)	-9995.3 (± 3.9) ^{e)}					
ΔH_c° (7g)(kcal/mol)	-3047.49 (± 0.89) ^{e)}					
ΔH_f° (7g)(kcal/mol)	-63.20 (± 0.89)					

a-d) Vgl. Tab. 8. - e) = 0.041%.

Tab. 10. Verbrennungskalorimetrie von meso-7b^{a)}

m (7b) (g)	0.28918	0.28119	0.22843	0.25596	0.23754	0.23533	0.25903
m (Öl) (g)	—	—	—	—	—	0.02403	0.02679
m (Faden) (g)	0.00056	0.00048	0.00046	0.00048	0.00038	0.00041	0.00046
Δt_c (K) ^{b)}	1.17278	1.14138	0.92578	1.03800	0.96348	1.07293	1.18212
ε (calor) ($-\Delta t_c$) (cal)	-2605.60	-2535.82	-2056.82	-2306.15	-2140.59	-2383.74	-2626.35
ε (cont) ($-\Delta t_c$) (cal) ^{c)}	-4.26	-4.16	-3.31	-3.74	-3.45	-3.87	-4.29
ΔE (korr. Standard-Bedingungen) (cal) ^{d)}	3.03	1.00	0.80	0.90	0.83	0.90	1.00
ΔE_{Zers} (HNO ₃) (cal)	4.48	4.44	3.23	3.79	3.72	3.48	4.37
$-m\Delta v_c^0$ (Öl) (cal)	—	—	—	—	—	263.70	294.02
$-m\Delta v_c^0$ (Faden) (cal)	2.27	1.95	1.85	1.96	1.53	1.65	1.84
Δv_c^0 (7b) (cal/g)	-8996.4	-8995.4	-8990.7	-8987.0	-8998.2	-8997.3	-8990.9
Mittelwerte ($\pm \sigma$):							
Δv_c^0 (7b) (cal/g)	-8993.7 (± 1.6) ^{e)}						
ΔH_c^0 (7b) (kcal/mol)	-1479.00 (± 0.31) ^{e)}						
ΔH_f^0 (7b) (kcal/mol)	-8.03 (± 0.3)						

a - d) Vgl. Tab. 8. - e) = 0.021%.

mit dem Kraftfeld MM2^{8a}) für Alkane sind. Mit diesen wurden die Vorzugskonformationen sowie deren relativer Energieinhalt (sterische Energie, SE) errechnet. Um daraus nach dem üblichen Verfahren⁸⁾ die Bildungsenthalpie zu erhalten

$$\Delta H_f^\circ(\text{gas}, 25^\circ\text{C}) = SE + BW_{\text{Alkyl}} + BW_{\text{CN}} + T/R + nROT$$

wurden die Basiswerte für Alkylgruppen (BW_{Alkyl})⁸⁾, der Term für Translation und Rotation des Moleküls ($T/R = 2.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die erforderliche Anzahl (n , siehe Tab. 3) Korrekturterme für die interne Rotation um nichtterminale C–C-Bindungen ($ROT = 0.36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) addiert, in völliger Analogie zum Alkan-Kraftfeld^{8a}). Den fehlenden Basiswert für Nitrilgruppen ($BW_{\text{CN}} = 30.24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) leiteten wir aus den experimentell bestimmten ΔH_f° -Werten von Succinonitril³¹⁾ und **7a**^{29a)} her, wie in Tab. 2 dargestellt. Für die Berechnungen an **7m** benutzten wir zusätzlich die Kraftfeldparameter für Alkylbenzole (s. Lit.^{11c)} zusammen mit den dort angegebenen Basiswerten). Als spannungsfreien Referenzwert der Bildungsenthalpie (ΔH_f°) von Alkylnitrilen wählten wir für den Alkylteil die Gruppeninkremente von Schleyer⁶⁾, für Phenylgruppen die dazu passenden Inkremente nach Lit.^{11c)} (vgl. ³²⁾). In konsequenter Fortführung dieses Verfahrens wiesen wir der Nitrilgruppe einen ΔH_f° -Beitrag von $28.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu, d. h. als Referenzwert gelten einfache Alkylnitrile, wie $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CN}$: $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 8.1 (\pm 0.4)^{51)}$, $H_{\text{sp}} = -0.4 (\pm 0.4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$: $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 6.2 (\pm 0.4)^{51)}$, $H_{\text{sp}} = -0.3 (\pm 0.4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit wird dem Succinonitril, das allein aus sterischen Gründen ebenfalls spannungsfrei sein sollte, eine Spannungsenthalpie $H_{\text{sp}} = 2.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugeordnet, abgeleitet aus $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 50.1 (\pm 0.1)^{31a)}$ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Spannungsursache ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die sich mit dem Kraftfeld MM2 zu $H_{\text{Dipol}} = 2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ errechnet (vgl. Lit.^{31c)}).

Röntgenstrukturanalyse von **7d***)

Kristalldaten: Farblose Nadeln $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$, Molmasse 220.4; Gitterkonstanten: $a = 1138.7$ (5), $b = 1006.2$ (5), $c = 6209$ (5) pm, $\beta = 89.50$ (5)°, $V_{\text{EZ}} = 711.37 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.028 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{exp}} = 1.02$ (5), g cm^{-3} , $\mu\text{Cu-K}_\alpha = 3.9 \text{ cm}^{-1}$; Raumgruppe $P2_1/n$.

Intensitätsmessung: An einem entlang c justierten Kristall (Dimensionen ca. $0.2 \times 1.0 \times 0.2 \text{ mm}$) wurden auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer 1236 Reflexe ($4^\circ \leq \delta \leq 62.5^\circ$; $hk0$ - $hk5$) mit Cu-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. 649 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ konnten beobachtet werden. Es wurden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren, aber keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Isotrope Verfeinerung, geometrische Positionierung der Wasserstoffatome und anschließende anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome führte nur zu einem R -Faktor von 0.15⁵²⁾. Dabei wird eine starke Fehlordnung der Isobutylgruppe beobachtet. Versuche, die Lage der Atome auf mehrere statistisch besetzte Positionen zu verteilen, führten nicht zu einer besseren Verfeinerung. Die Parameter sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Röntgenstrukturanalyse von **7g**

Kristalldaten: Farblose Nadeln $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2$, Molmasse 304.5; Gitterkonstanten: $a = 1522.1$ (5), $b = 1039.3$ (5), $c = 1285.5$ (5) pm, $\beta = 100.03$ (5)°, $V_{\text{EZ}} = 2002.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{exp}} = 1.33$ (5) g cm^{-3} , $\mu\text{Cu-K}_\alpha = 3.7 \text{ cm}^{-1}$; Raumgruppe $C 2/c$.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50206, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die gleiche Nummer gilt auch für die Kristallstrukturen von **7g**.

Intensitätsmessung: An einem entlang *c* justierten Kristall (Dimensionen ca. $0.3 \times 0.8 \times 0.2$ mm) wurden auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer 1540 Reflexe ($4^\circ \leq \delta \leq 60^\circ$; $hk0$ - $hk9$) mit Cu-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. 769 symmetrie-unabhängige Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ konnten beobachtet werden. Es werden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Isotrope Verfeinerung, Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome und anschließende anisotrope Verfeinerung der Parameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome führte zu einem *R*-Faktor von 0.101⁵⁰. Die Parameter sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 11. Parameter von **7d**; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Lageparameter, unten: Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form:

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2U_{11}h^2 + \dots - 2a^*b^*U_{12}hk)]$$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C(1)	0.4341(7)	0.0715(11)	0.5256(15)	C(5)	0.4103(13)	0.1381(19)	0.6609(20)
C(2)	0.3506(7)	-0.0023(12)	0.3353(17)	C(6)	0.1596(11)	0.0302(18)	0.1476(23)
C(3)	0.2206(8)	0.0974(15)	0.3555(18)	N(7)	0.3958(7)	-0.1910(9)	0.7984(15)
C(4)	0.4137(7)	-0.1106(9)	0.6775(15)	C(8)	0.1622(12)	-0.0927(17)	0.4959(28)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.040(5)	0.079(7)	0.045(6)	0.016(6)	0.000(4)	-0.008(5)
C(2)	0.044(5)	0.032(8)	0.067(8)	0.014(7)	-0.006(5)	0.003(6)
C(3)	0.046(6)	0.138(12)	0.079(8)	0.020(8)	-0.009(5)	0.010(7)
C(4)	0.033(5)	0.070(6)	0.036(6)	0.009(5)	0.002(4)	-0.015(4)
C(5)	0.101(8)	0.061(7)	0.071(8)	-0.025(6)	0.013(7)	0.023(6)
C(6)	0.058(7)	0.170(16)	0.118(12)	0.043(12)	0.032(8)	-0.005(9)
N(7)	0.067(5)	0.079(6)	0.081(6)	0.007(5)	0.010(4)	-0.007(5)
C(8)	0.051(7)	0.201(18)	0.142(15)	0.037(13)	0.008(8)	-0.010(9)

Tab. 12. Parameter von **7g**; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Lageparameter; unten: Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form: $T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2U_{11}h^2 + \dots - 2a^*b^*U_{12}hk)]$. Temperaturfaktoren aller Wasserstoffe: $U = 0.08 \text{ \AA}^2$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C(1)	0.5133(3)	0.4253(5)	0.5016(4)	H(6)	0.301(4)	0.149(5)	0.403(5)
C(2)	0.5729(4)	0.4141(6)	0.4205(5)	H(6)	0.321(4)	0.164(6)	0.539(5)
N(3)	0.6152(4)	0.4086(6)	0.3545(5)	H(6)	0.356(4)	0.029(6)	0.473(4)
C(4)	0.4293(4)	0.3400(6)	0.4659(6)	H(7)	0.438(4)	0.162(6)	0.312(6)
C(5)	0.4392(4)	0.1940(6)	0.4712(6)	H(7)	0.470(4)	0.041(6)	0.380(5)
C(6)	0.3482(5)	0.1318(8)	0.4707(8)	H(7)	0.540(4)	0.180(6)	0.394(5)
C(7)	0.4811(7)	0.1383(8)	0.3815(7)	H(8)	0.582(3)	0.473(5)	0.663(4)
C(8)	0.5602(4)	0.3847(6)	0.6131(5)	H(8)	0.522(4)	0.336(6)	0.658(5)
C(9)	0.6437(3)	0.2959(6)	0.6216(5)	H(9)	0.633(4)	0.230(6)	0.563(5)
C(10)	0.6516(6)	0.2198(8)	0.7235(7)	H(10)	0.667(4)	0.266(6)	0.792(5)
C(11)	0.7275(4)	0.3749(8)	0.6195(7)	H(10)	0.601(4)	0.152(6)	0.705(5)
H(4)	0.395(4)	0.353(5)	0.386(5)	H(10)	0.698(4)	0.162(5)	0.735(5)
H(4)	0.394(4)	0.367(5)	0.509(5)	H(11)	0.744(4)	0.429(6)	0.697(5)
H(5)	0.480(4)	0.176(6)	0.535(6)	H(11)	0.726(4)	0.452(6)	0.582(5)
				H(11)	0.770(4)	0.308(6)	0.635(5)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.041(3)	0.062(3)	0.023(4)	-0.001(3)	0.015(3)	0.001(3)
C(2)	0.052(3)	0.062(4)	0.031(5)	0.007(3)	0.007(3)	0.007(3)
N(3)	0.077(4)	0.095(4)	0.060(5)	0.009(3)	0.008(3)	0.017(3)
C(4)	0.045(3)	0.071(4)	0.044(5)	-0.001(3)	0.015(3)	0.006(3)
C(5)	0.055(4)	0.073(4)	0.053(6)	0.004(4)	0.013(3)	0.001(3)
C(6)	0.071(5)	0.079(6)	0.095(7)	-0.014(5)	0.028(4)	-0.015(4)
C(7)	0.098(6)	0.081(5)	0.082(8)	-0.013(5)	0.037(5)	-0.009(5)
C(8)	0.044(3)	0.059(4)	0.056(5)	0.008(4)	0.017(3)	0.008(3)
C(9)	0.040(2)	0.057(4)	0.065(5)	0.008(3)	0.001(3)	0.011(3)
C(10)	0.077(5)	0.089(6)	0.077(7)	0.013(5)	-0.013(4)	0.017(4)
C(11)	0.044(4)	0.087(6)	0.110(7)	0.008(5)	0.006(4)	0.003(4)

- 1) Aus der Dissertation W. Barbe, Univ. Freiburg 1981.
- 2) C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980), und zit. Lit.
- 3) H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **113**, 3441 (1980), und zit. Lit.
- 4) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **113**, 3456 (1980).
- 5) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115**, 3364 (1982).
- 6) $H_{sp} = \Delta H_f^{\ddagger}(\text{gas}) - \Delta H_f^{\ddagger}$. Der spezifische Bezugswert der Normalbildungsenthalpie ΔH_f^{\ddagger} wird in unseren Arbeiten aus den Inkrementen für Alkylgruppen nach P. v. R. Schleyer⁷⁾ erhalten.
- 7) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- 8) Wir verwenden das Kraftfeld MM2 von Allinger unter Berücksichtigung der Korrekturlemente für freie Rotationen:^{8a)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977). – ^{8b)} N. L. Allinger und Y. H. Yuh, QCPE Programm Nr. 395 (1980).
- 9) H.-D. Beckhaus, Publikation in Vorbereitung.
- 10) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Kap. 2., J. Wiley, New York 1976.
- 11) 11a) G. Kratt, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Publikation in Vorbereitung. – 11b) Dissertation G. Kratt, Univ. Freiburg 1981. – 11c) H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116**, 86 (1983).
- 12) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).
- 13) C. Rüchardt, Mechanismen radikalischer Reaktionen; Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975; C. Rüchardt, *Usp. Khim.* **47**, 2014 (1978) [*Chem. Abstr.* **90**, 71250a (1979)].
- 14) C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970).
- 15) Siehe z. B. J. M. Tedder und J. C. Walton, *Tetrahedron* **36**, 701 (1980).
- 16) C. Rüchardt und R. Pantke, *Chem. Ber.* **106**, 2542 (1973).
- 17) M. E. Dube und J. W. Timberlake, *Tetrahedron* **36**, 1753 (1980), und zit. Lit.; P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80**, 99 (1980).
- 18) Zur Definition s. A. S. Rodgers, M. C. R. Wu und L. Kuitu, *J. Phys. Chem.* **76**, 918 (1972); S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**, 510 (1965).
- 19) J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66**, 496 (1966); D. M. Tomkinson und H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* **70**, 1579 (1966); K. D. King und R. D. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4504 (1975); *Int. J. Chem. Kinet.* **13**, 755 (1981); W. v. E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78**, 5279 (1981).
- 20) 20a) C. G. Overberger, W. F. Hale, M. B. Berenbaum und A. B. Finestone, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6185 (1954), und dort zit. Lit. – 20b) C. G. Overberger und M. B. Berenbaum, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 273 (1962).
- 21) G. S. Hammond, C. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentin und R. T. Keys, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5394 (1960); L. E. Ebersson und S. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2453 (1968); J. Schweng und E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **107**, 537 (1976).
- 22) C. G. Overberger und M. Berenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3293 (1952), berichten über 7% Ausbeute an 7h.
- 23) Siehe a. L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* **14**, 641 (1960); *J. Org. Chem.* **27**, 2329 (1962).
- 24) Zur Konfigurationszuordnung s. Lit.²³⁾.
- 25) M. S. Kharasch und G. Sosnovsky, *Tetrahedron* **3**, 97 (1958).
- 26) Zur Konfigurationszuordnung s. L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2677 (1967). Bei der hier nachgewiesenen Begünstigung der DL-Form von 7m handelt es sich um eine Differenz der freien Enthalpie $\Delta\Delta G_f^{\ddagger} = 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aufgrund der höheren Entropie der DL-Form ($R \cdot \ln 2 = 1.4 \text{ e. u.}$), die aus zwei Enantiomeren besteht, im Vergleich zu meso-7m kann man daraus jedoch auf einen niedrigeren ΔH_f^{\ddagger} -Wert von meso-7m im Vergleich zu DL-7m schließen.
- 27) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 230, Thieme-Verlag, Stuttgart 1979.
- 28) M. Ducros, J. F. Gruson und H. Sannier, *Thermochim. Acta* **36**, 39 (1980).
- 29) Vergleichswerte der Lit.: ^{29a)} N. D. Lebedeva und Y. A. Katin, *Russ. J. Phys. Chem.* **47**, 922 (1973). – ^{29b)} E. Murriel und L. W. Breed, *Thermochim. Acta* **1**, 409 (1970).
- 30) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 31) 31a) N. J. Rapport, E. F. Westrum und J. T. S. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4363 (1971). – 31b) A. L. Woodman, W. L. Murbach und M. H. Kaufmann, *J. Phys. Chem.* **64**, 658 (1960). – 31c) E. F. Westrum et al.^{31a)} weisen dem Succinonitril eine Spannungsenthalpie von 3.5 kcal · mol⁻¹ zu.
- 32) Zur Berechnung von $\Delta H_f^{\ddagger(N6)}$ wurden folgende Gruppeninkremente verwendet: CH₃: -10.05; CH₂: -5.13; CH: -2.16; C: -0.30 nach Lit.⁷⁾; C_{Aryl} (-H): 3.28; C_{Aryl} (-C): 5.62 nach Lit.^{11c)}; CN: 29.0 kcal · mol⁻¹.

- 33) ^{33a)} *K. Kreveth*, Acta Chem. Scand., Sect. A **32**, 51 (1978). – ^{33b)} *D. P. Craig, L. Radom* und *P. J. Stiles*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. **343**, 1 (1975).
- 34) *L. Fernhalt* und *K. Kreveth*, Acta Chem. Scand. **33**, 335 (1979).
- 35) *W. E. Fitzgerald* und *G. J. Janz*, J. Mol. Spectrosc. **1**, 49 (1957).
- 36) *H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt* und *J. E. Andersen*, Tetrahedron **38**, 2299 (1982).
- 37) Die Zahlenwerte finden sich in Lit.¹⁾
- 38) Programmbeschreibung des MM2-Kraftfeldes von 1979^{8b)}.
- 39) *P. J. Flory*, Statistical Mechanics of Chain Molecules, 1. Aufl., Interscience Publ., New York 1969.
- 40) *R. J. W. LeFèvre, G. L. D. Ritchie* und *P. J. Stiles*, J. Chem. Soc. B **1967**, 819.
- 41) *G. Drehsfahl, G. Heublein* und *D. Voigt*, J. Prakt. Chem. **23**, 157 (1964).
- 42) *L. Ebersson*, persönliche Mitteilung, Lund 1979.
- 43) *L. H. L. Chiu, H. H. Huang* und *P. K. K. Lim*, J. Chem. Soc. B **1969**, 608.
- 44) *L. H. L. Chiu, H. H. Huang* und *P. K. K. Lim*, Chem. Commun. **1969**, 1936.
- 45) *K. H. Stotta*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1028 (1934).
- 46) *C. G. Overberger* und *M. B. Berenbaum*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4883 (1951).
- 47) *A. W. Dox*, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1473 (1925).
- 48) *C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker* und *J. Herbert*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2078 (1953).
- 49) *S. Widequist*, Ark. Kemi **2** 322 (1951); *E. Fischer, A. Rohde* und *F. Brauns*, Liebigs Ann. Chem. **402**, 364 (1914).
- 50) *W. N. Hubbard, D. W. Scott* und *G. Waddington*, Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume in Experimental Thermochemistry, *F. D. Rossini* (Herausg.), S. 75, Interscience Publ. New York 1956.
- 51) *J. D. Cox* und *G. Pilcher*, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London and New York 1970.
- 52) *G. M. Sheldrick*, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, University of Cambridge, 1976.

[191/82]