

Substituenteneffekte auf die C – C-Bindungsstärke, 3¹⁾

Die thermische Stabilität 2,2-disubstituierter Malononitrile

Werner Barbe, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

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

Eingegangen am 28. Juni 1982

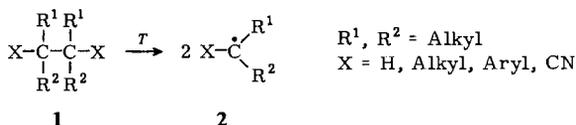
Die Produkte, die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter des homolytischen thermischen Zerfalls der substituierten Malononitrile **8a–e** wurden bestimmt. Es wurde eine lineare Beziehung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (300°C) der Thermolyse und den durch Kraftfeldrechnungen (MM2-Kraftfeld) errechneten Spannungsenthalpien H_{sp} von **8** festgestellt. Aus dem Vergleich dieser Beziehung mit der entsprechenden Korrelation von $C_q - C_q$ -Alkanen⁸⁾ ergibt sich für 1,1-Dicyanalkylradikale **10** eine Resonanzenergie von 9.2 kcal · mol⁻¹. Die Beziehungen zwischen den Spannungsenthalpien von **8** und den Strukturen sowie den Rotationsbarrieren werden diskutiert.

Substituent Effects on the C – C-Bond Strength, 3¹⁾

The Thermal Stability of 2,2-Disubstituted Malononitriles

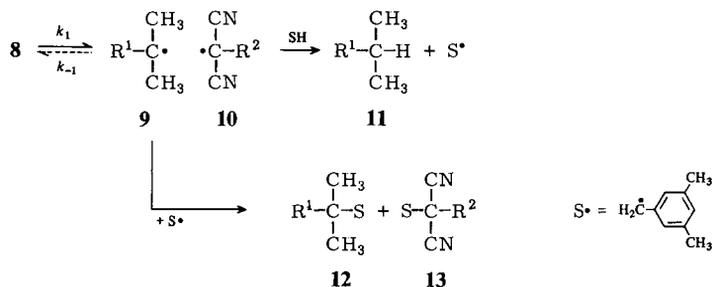
The products, the rate constants and the activation parameters of the homolytic thermal decomposition of a series of malononitriles **8a–e** were determined. A linear correlation is found between ΔG^\ddagger (300°C) and the strain enthalpies H_{sp} of **8** as deduced from force field calculations (MM2 force field). From this correlation and a comparison with the corresponding relationship for $C_q - C_q$ alkanes⁸⁾ 9.2 kcal · mol⁻¹ resonance energy of 1,1-dicyanoalkyl radicals **10** is estimated. The relationships between strain enthalpy H_{sp} , structure and barriers to internal rotation for the compounds **8** are discussed briefly.

In vorangehenden Publikationen^{1,3–5a)} haben wir gezeigt, daß die freie Aktivierungsenthalpie der Spaltung der zentralen C – C-Bindung in symmetrisch hexasubstituierten Ethanen **1** einerseits linear mit der Änderung der Spannungsenthalpie im Zuge der Dissoziation (Dissoziationsspannung)^{1,5)} und andererseits proportional mit der Delokalisierungsenergie der Radikale **2** abnimmt. Außerdem spielt noch eine gewisse Rolle, ob die zentrale Bindung zwei tertiäre oder zwei quartäre C-Atome verbindet.



In der Reihe der Alkane wurde gezeigt, daß die Dissoziationsspannung, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen **1** und **2**, auch bei der Substitution nicht symmetrisch

Die Produkte der Thermolyse in Mesitylen als H-Donorsolvens SH wurden für den stabilsten Vertreter **8a** und den instabilsten **8e** exemplarisch durch GC-MS-Kopplungs-experimente und quantitative GC analysiert. Sie belegen folgendes Zerfalls-Schema:



Aus **8a** entstand bei 410°C 10% **11**, 10% **12**, 80% **13** und 0.7 mol Dimesityl (S–S) pro mol **8a**. Daneben wurden zu 0.1–1.0 mol/mol **8a** Toluol, Xylole und isomere Trimethylbenzole gefunden, wofür womöglich eine begleitende Kettenreaktion verantwortlich ist, die den Primärzerfall von **8a** nicht beeinflusst. Aus **8e** erhielt man bei 300°C 20% **11**, 70% **12** und 0.8 mol Dimesityl (S–S) pro mol **8e**. Die Dimeren der Primärradikale **9** und **10** waren nicht nachweisbar, obwohl die von **9** unter den Reaktionsbedingungen der Thermolyse von **8a** und **8e** stabil sind^{3,8}). Dies weist darauf hin, daß die Radikale **9** vollständig durch das Solvens bzw. die vom Solvens abgeleiteten Radikale S[•] abgefangen werden.

Die Kinetik der Thermolyse der Malononitrile **8** wurde in Mesitylen unter N₂ gaschromatographisch verfolgt. Die 1. Ordnung war stets über den ganzen Meßbereich erfüllt. Mit der beschriebenen statistischen Fehleranalyse^{1,2}) wurden aus jeweils 3–5 über 30–40°C gemessenen Geschwindigkeitskonstanten die Eyring-Parameter errechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Thermolyse und Spannungsenthalpien der Malononitrile **8**

8	R ¹	R ²	ΔG^\ddagger (300°C) kcal · mol ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal · mol ⁻¹	ΔS^\ddagger e. u.	$H_{sp}^{a)}$ kcal · mol ⁻¹
a	CH ₃	CH ₃	53.0	56.5 ± 2.1	6.0 ± 3.2	4.1
b	C ₂ H ₅	CH ₃	52.6	63.3 ± 4.2	18.7 ± 6.5	6.4
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51.8	59.7 ± 5.1	13.8 ± 7.8	9.6
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	48.7	52.2 ± 0.2	6.6 ± 0.4	10.3
e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	43.9	43.8 ± 0.8	-0.2 ± 1.3	15.7

a) Spannungsenthalpie $H_{sp} = \Delta H_f^\ddagger(g) - \Delta H_f^\ddagger - H_{Dip}$ im Gaszustand nach Kraftfeldrechnungen mit dem Kraftfeld MM2⁹). Zur Berechnung der Normalbildungsenthalpien ΔH_f^\ddagger wurden die Inkremente von P. v. R. Schleyer¹⁰) herangezogen, ergänzt durch solche für die Nitrilgruppe^{1,2}). H_{Dip} entsprach etwa 7.0 kcal · mol⁻¹ (s. Exp. Teil).

In Tab. 1 sind auch die durch Kraftfeldrechnungen mit dem Kraftfeld MM2 ermittelten Spannungsenthalpien H_{sp} aufgeführt⁹). Sie enthalten nicht die in **8** auftretenden

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, weil diese bei der Dissoziation weitgehend erhalten bleiben und die thermische Stabilität nicht beeinflussen (ihr Wert beträgt nach Kraftfeldrechnungen $\approx 7.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

In Tab. 1 stellt man wieder relativ stark variierende Werte der Aktivierungsentropie fest, die allerdings in **8b** und **8c** mit einem relativ großen experimentellen Fehler belastet sind. In vorangehenden Arbeiten^{1,11)} haben wir gezeigt, daß in einer Reaktivitätsreihe wie hier wegen der unterschiedlichen Bezugstemperaturen für ΔH^* (= Meßtemperatur) und H_{sp} (= 298 K) nur verhältnismäßig schlechte Korrelationen zwischen diesen beiden Enthalpiegrößen gefunden werden. Das bestätigt sich bei den Malononitrilen **8** durch einen kleinen Korrelationskoeffizienten $r = -0.80$ ²⁾. Wie nach dem „Kompensationseffekt“^{1,12,13)} zu erwarten, korrelieren die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* (300°C) der Thermolyse wesentlich besser mit den Spannungsenthalpien H_{sp} von **8**. Die Korrelationsgerade folgt der Gleichung

$$\Delta G^* (300^\circ\text{C}) = 57.5 (\pm 1.7) - 0.81 (\pm 0.17) H_{\text{sp}} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

mit dem Korrelationskoeffizienten $r = -0.94$. In Abb. 1 ist diese Korrelation zusammen mit der entsprechenden Korrelation der Thermolyse von Tetraalkylbernsteinsäuredinitrilen **1** (X = CN) aufgetragen.

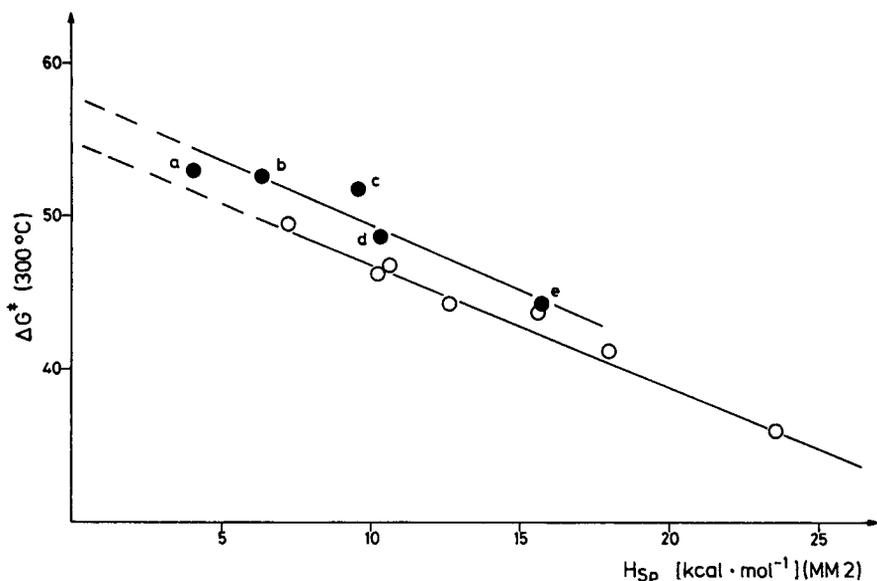


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) des Zerfalls der Malononitrile **8a** – **e** und deren Spannungsenthalpie H_{sp} (s. Tab. 1) (●) im Vergleich mit der entsprechenden Beziehung der tetraalkylsubstituierten Succinonitrile **1** (X = CN) (○)¹⁾

Die Steigung der Korrelationsgeraden ist mit -0.81 kleiner als der Idealwert 1. Dies liegt einerseits daran, daß in den entstehenden Radikalen **9** und eventuell auch **10** noch ein Restbetrag an Spannung erhalten bleibt⁵⁾, und zum anderen daran, daß nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Radikalrekombination der beiden Radi-

kale **9** und **10** über eine Aktivierungsbarriere der freien Enthalpie ΔG^* verläuft^{3,5,8)}, die ca. 5–10% der Spannungsenthalpie im Dimeren **8** entsprechen kann. Dabei sei ausdrücklich betont, daß diese Barriere nicht unbedingt enthalpischer, sondern auch entropischer Natur sein kann.

Die Resonanzenergie der α,α -Dicyanalkylradikale **10** kann – wie bei der Thermolyse der Succinonitrile – aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien des Zerfalls der Malononitrile **8** und aus der Korrelationsgeraden der Thermolyse hexaalkylierter Ethane^{3,8)}

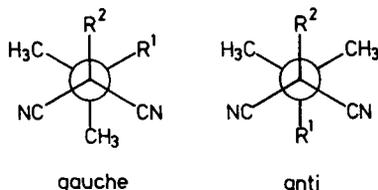
$$\Delta G^* (300^\circ\text{C}) = 62.4 (\pm 0.7) - 0.54 (\pm 0.03) H_{\text{sp}} [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

mit dem Mittelwert $\Delta S^* = 16.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ berechnet werden. Wählt man für die Thermolyse der Dinitrile **8** als mittlere Aktivierungsentropie $9.0 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$, so ergibt sich die Resonanzenthalpie eines 1,1-Dicyanalkylradikals **10** zu:

$$H_{\text{R}} = \Delta\Delta H^* = \Delta\Delta G^* (300^\circ\text{C}) + 573 \cdot \Delta\Delta S^* = 5.1 + 4.1 = 9.2 \text{ kcal/mol.}$$

Der erhaltene Wert ist um $\approx 1.4 \text{ kcal/mol}$ kleiner als die Summe der Resonanzenthalpien von zwei α -Cyanalkylradikalen ($2H_{\text{R}} = 10.6 \text{ kcal/mol}$)¹⁾. In Abb. 1 erkennt man dies daran, daß der Abstand zwischen den Korrelationsgeraden der Succinonitrile **1** ($X = \text{CN}$) und der Malononitrile **8** konstant und praktisch unabhängig von der Spannungsenthalpie ist. Es ist plausibel, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf einen zweiten Substituenten den relativen Stabilisierungseffekt des ersten Substituenten herabsetzt (konkurrierende Resonanz). Andererseits sei daran erinnert, daß der Abstand der Korrelationsgeraden in Abb. 1 von der korrekten Berechnung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in **8** beeinflusst ist und daher nicht überinterpretiert werden darf. Sicher kann gesagt werden, daß die Resonanzenergie der α -Dicyanalkylradikale **10** nur wenig geringer ist (allenfalls $1-2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), als es der zweifachen Resonanzenergie von α -Cyanalkylradikalen $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ entspricht.

Aus den Kraftfeldberechnungen der Malononitrile **8a**, **8c** und **8e** erhält man interessante Information über die Konformationen und die Strukturparameter (s. Exp. Teil). So zeigt es sich, daß die Länge der zentralen CC-Bindung linear mit der Spannungsenthalpie von 155.8 pm für **8a** bis zu 157.8 pm für **8e** ansteigt. Die Bindungslänge zwischen den zentralen C-Atomen und den α -C-Atomen der Reste R^1 und R^2 in **8** nehmen in dieser Richtung von 154.1 bzw. 154.6 für **8a** bis 156.0 bzw. 156.6 in **8e** zu. Mit steigender Spannung H_{sp} in **8** sinkt auch der geminale Bindungswinkel zwischen den beiden Cyan-Substituenten von 107° (**8a**) auf 101° (**8e**), weil damit eine Winkelvergrößerung anderer CC-Bindungswinkel ermöglicht wird [$\text{C}_q - \text{C}_q - \text{R}^1$: 111.5 (**8a**) bis 114.3 (**8e**); $\text{C}_q - \text{C}_q - \text{R}^2$: 114.8 (**8a**), 116.1 (**8e**) und 118.5 (**8c**)]. Auch in den Seitenketten sind die Bindungswinkel $\text{C}_q - \text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ mit $114-117^\circ$ aufgeweitet. Bei den Malononitrilen **8a**, **c**



und ϵ ist der Energieunterschied zwischen *anti*- und *gauche*-Konformation (bezüglich R^1 und R^2 zur zentralen CC-Bindung) mit $\Delta E = 0.1 - 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ungewöhnlich klein. Die *gauche*-Konformation ist stets das Energieminimum. Auch die Höhe der Rotationsbarrieren um die zentralen $C_q - C_q$ -Bindungen sind mit $4.3 - 5.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die höchste Barriere durchweg gering. Dies liegt vermutlich daran, daß der Molekülteil $R^2(\text{CN})_2\text{C}$ wegen der kleinen Nitrilgruppen wenig raumerfüllend ist und daher dem größeren *tert*-Alkylrest $R^1(\text{CH}_3)_2\text{C}$ kein ausgesprochenes „sterisches Widerlager“ bietet, so daß er praktisch frei rotieren kann.

Auch die Rotationsbarrieren in den Seitenketten von **8a** und **8e** sind mit $\leq 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ gering. In **8c** ist die Rotationsbarriere um die C-Ethylbindung (R^2) mit $5.8 - 7.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (je nach der Konformation der zentralen Bindung) entscheidend höher²⁾. Da die hierdurch behinderte Rotation im Zuge der homolytischen Dissoziation frei wird, könnte dies ein Grund dafür sein, daß die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von **8c** höher ist als die aller anderen homologen **8**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, Herrn A. Gerhard für experimentelle Mitarbeit sowie Herrn Dr. D. Hunkler, Herrn Dr. J. Wörth und Herrn Dr. E. Schaller (Gödecke AG) für die spektroskopischen Messungen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte wurden in der vorhergehenden Publikation¹⁾ beschrieben.

Synthetische Arbeiten

Isopropylidenmalononitril (**6**) und (1,2-Dimethylpropyliden)malononitril wurden nach Lit.¹⁴⁾ dargestellt. Die Darstellung der *tert*-Alkylmalononitrile **7** erfolgte nach Lit.¹⁵⁾.

tert-Butylmalononitril: Ausb. 75%; Sdp. $90 - 100^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ (Lit.¹⁵⁾ $80 - 85^\circ\text{C}/7 \text{ Torr}$; sublimierbar bei $40^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$. – IR (KBr): 2255 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 1.17$ (s, 9H), 3.34 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 122$ (0.03%, M^+), 107 (41%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 106 (22%, $\text{M}^+ - \text{CH}_4$), 105 (5), 80 (31), 79 (21), 67 (12), 66 (13), 57 (100%, C_4H_9^+), 54 (12), 53 (16), 52 (7). – CI (CH_4 , 0.15 Torr): $m/e (> 10\%) = 123$ (100%, $\text{M} + \text{H}^+$), 95 (33%).

(1,1-Dimethylpropyl)malononitril: Ausb. 34%; Sdp. $100 - 102^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ (Lit.¹⁶⁾ Schmp. $9.5 - 10^\circ\text{C}$. – IR (Film): $2257, 2235 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 0.84$ (t, 3H), 1.08 (s, 6H), 1.49 (q, 2H), 3.48 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 121$ (6%), 107 (16), 106 (31), 105 (8), 94 (5), 93 (9), 82 (6), 81 (37), 80 (17), 79 (22), 71 (100%, $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$), 67 (38), 66 (15), 56 (13), 55 (46), 54 (12), 53 (17), 52 (6), 51 (6). – CI (CH_4 , 0.15 Torr): $m/e (> 10\%) = 137$ (100%, $\text{M} + \text{H}^+$), 95 (43), 71 (75%, $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$).

(1,1,2-Trimethylpropyl)malononitril: Ausb. 89%; Sdp. $113 - 115^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ (Lit.¹⁶⁾ $82 - 84^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$. – IR (Film): $2255, 2236 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS): $\delta = 0.94$ (d, 6H), 1.13 (s, 6H), 1.84 (h, 1H), 3.73 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 150$ (0.04%, M^+), 1.08 (22%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 93 (9), 86 (16), 82 (16), 81 (100), 80 (6), 70 (8), 69 (16), 67 (7), 57 (6), 55 (8), 53 (6). – CI (CH_4 , 0.15 Torr): $m/e = 151$ (42%, $\text{M} + \text{H}^+$), 136 (16%, $\text{M} + \text{H}^+ - \text{CH}_3$), 124 (6), 108 (5), 107 (11), 86 (9), 85 (100%, $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$).

Die Dinitrile **8** wurden in Anlehnung an Lit.¹⁷⁾ nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift dargestellt: Zu einer Lösung von $0.1 - 0.27 \text{ mol}$ des entsprechenden *tert*-Alkylmalononitrils **7** in $10 - 30 \text{ ml}$ absol. Methanol wurden unter kräftigem Rühren erst $0.11 - 0.30 \text{ mol}$ des entsprechen-

den Alkylodids und dann 0.1–0.27 mol Natriummethylat in 50–150 ml absol. Methanol so schnell eingetropft, daß die Lösung leicht siedete. Anschließend wurde die gelb-braune Lösung unter Rückfluß gekocht, bis der pH-Wert 7–8 erreicht war (3–46 h). Beim Abdestillieren des Lösungsmittels schied sich stets ein farbloser Feststoff ab, der mit wenig Wasser gelöst wurde. Dann wurde fünfmal mit 50–100 ml Ether extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

(*tert*-Butyl)(methyl)malononitril (**8a**) aus *tert*-Butylmalononitril und Methyljodid. Ausb. 87%; Schmp. 140–141 °C (aus Cyclohexan) (Lit.¹⁶ 140.5–141.0 °C). – IR (KBr): 2251 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 1.17 (s, 9H), 1.64 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 18.15 (CH₃), 23.36 (CH₃), 35.78 (C_q), 40.00 (C_q), 114.18 (CN). – MS (70 eV): *m/e* = 121 (26%, M⁺ – CH₃), 120 (7%, M⁺ – CH₄), 94 (28), 80 (10), 68 (7), 67 (11), 57 (100%, C₄H₉⁺). – CI(CH₄, 0.15 Torr): *m/e* = 137 (35%, M + H⁺), 109 (13), 85 (13), 81 (100).

(1,1-Dimethylpropyl)(methyl)malononitril (**8b**) aus (1,1-Dimethylpropyl)malononitril und Methyljodid. Ausb. 83%; Sdp. 92–96 °C/12 Torr (Lit.¹⁸ 70–71 °C/2 Torr). Feinreinigung auf 99% (GC) durch wiederholte Sublimation bei 30 °C/15 Torr; farblose wachsartige Kristalle. – IR (Film): 2250 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 0.97 (t, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.53 (q, 2H), 1.54 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 8.53 (H₃CCH₂), 19.98 (H₃C–C_q), 21.22 (H₃C–C_q), 29.88 (CH₂), 40.44 (C_q–CN), 42.63 (C_q–CH₃), 114.41 (CN). – MS (70 eV): *m/e* = 135 (6%, M⁺ – CH₃), 121 (19%, M⁺ – C₂H₅), 120 (17), 107 (7), 95 (24), 29 (25), 93 (9), 81 (33), 80 (18%, CH₃(CN)₂CH⁺), 72 (6), 71 (100%, C₅H₁₁⁺), 68 (13), 67 (14), 56 (11), 55 (38), 54 (6), 53 (17), 52 (9). – CI(CH₄, 0.15 Torr): *m/e* = 151 (18%, M + H⁺), 109 (15), 82 (13), 81 (100%, CH₃CH(CN)₂ + H⁺).

(1,1-Dimethylpropyl)(ethyl)malononitril (**8c**) aus (1,1-Dimethylpropyl)malononitril und Ethyljodid; Ausb. 62%; Sdp. 105 °C/12 Torr, farbloses Öl, das im Kühlschrank zu großen Kristallen erstarrt. – IR (Film): 2245 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.98 (t, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.30 (t, 3H), 1.59 (q, 2H), 1.89 (q, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 6.58 (CH₃–CH₂), 8.95 (q, CH₃–CH₂), 19.81 (CH₃–C_q), 23.77 (CH₂), 28.35 (CH₂), 38.97 (C_q–CN), 48.85 (C_q–CH₃), 113.41 (CN). – MS (70 eV): *m/e* = 149 (4%, M⁺ – CH₃), 135 (4%, M⁺ – C₂H₅), 121 (7), 108 (6), 107 (57), 106 (29), 95 (11), 94 (6%, C₂H₅CH(CN)₂⁺), 93 (5), 72 (6), 71 (100%, C₅H₁₁⁺), 66 (7), 55 (17), 53 (9). – CI(CH₄, 0.15 Torr): *m/e* = 165 (19%, M + H⁺), 124 (8), 123 (13), 122 (5), 96 (8), 95 (100%, C₂H₅CH(CN)₂ + H⁺).

C₁₀H₁₆N₂ (164.2) Ber. C 73.12 H 9.82 N 17.06 Gef. C 73.31 H 9.71 N 17.04

Methyl(1,1,2-trimethylpropyl)malononitril (**8d**) aus (1,1,2-Trimethylpropyl)malononitril und Methyljodid. Ausb. 54%; Sdp. 110–115 °C/12 Torr. – IR (KBr): 2248 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.07 (d, 6H), 1.13 (s, 6H), 1.73 (s, 3H), 1.81 (h, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 16.97 (CH₃–C_q), 18.31 (CH₃–CH), 19.38 (CH₃–C_q), 32.69 (CH), 38.86 (C_q–CN), 40.63 (C_q–CH₃), 114.94 (CN). – MS (70 eV): 122 (7%, M⁺ – C₃H₆), 108 (6), 107 (9), 96 (11), 95 (100), 94 (7), 85 (17%, C₆H₁₃⁺), 81 (5), 70 (15), 69 (12), 68 (13), 57 (6), 55 (11), 53 (7). – CI(CH₄, 0.15 Torr): *m/e* = 165 (22%, M + H⁺), 122 (5%, M + H⁺ – C₃H₆), 121 (8), 110 (6), 109 (32), 86 (6), 85 (86%, C₆H₁₃⁺), 82 (6), 81 (100%, CH₃CH(CN)₂ + H⁺).

C₁₀H₁₆N₂ (164.2) Ber. C 73.12 H 9.87 N 17.06 Gef. C 73.21 H 9.71 N 17.14

Isopropyl(1,1,2-trimethylpropyl)malononitril (**8e**) aus (1,1,2-Trimethylpropyl)malononitril und Isopropylbromid. Ausb. 36%; Sdp. 120–124 °C/12 Torr. – IR (Film): 2243 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 1.00 (d, 6H), 1.16 (s, 6H), 1.26 (d, 6H), 1.96 (h, 1H), 2.38 (h, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/HMDS): δ = 16.95 (CH₃–CH), 19.18 (CH₃–CH), 19.98 (CH₃–C_q), 30.97 (CH), 33.48 (CH), 41.86 (C_q–CH₃), 50.59 (C_q–CN), 113.66 (CN). – MS (70 eV): *m/e* =

150 (2%, $M^+ - C_3H_6$), 135 (8), 123 (23), 108 (33%, $C_3H_7CH(CN)_2^+$), 107 (33), 85 (25%, $C_6H_{13}^+$), 70 (8), 69 (5), 57 (6), 43 (100%, $C_3H_7^+$), 42 (8), 41 (44). – $Cl(CH_4, 0.15 \text{ Torr})$: $m/e = 193$ (5%, $M + H^+$), 149 (7), 137 (22), 110 (7), 109 (100%, $C_2H_7CH(CN)_2 + H^+$), 85 (29).

$C_{12}H_{20}N_2$ (192.3) Ber. C 74.95 H 10.48 N 14.57 Gef. C 74.80 H 10.54 N 14.71

Kinetische Messungen

Die Messungen wurden mit der Ampullentechnik und gaschromatographischer Verfolgung der Konzentrationsabnahme von **8** in Mesitylen durchgeführt, wie früher beschrieben¹⁾. Die Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 1, die Ergebnisse der Einzelmessungen in Tab. 2. Fehlerrechnung wie früher beschrieben¹⁾.

Tab. 2. Kinetik der Thermolyse der Malononitrile **8** $R^1(CH_3)_2C - C(CN)_2R^2$ in Mesitylen

8	R^1	R^2	T [°C]	$10^4 k + \sigma$ [s ⁻¹]
a	CH ₃	CH ₃	370.0	0.171 ± 0.004
			379.8	0.350 ± 0.019
			390.0	0.586 ± 0.052
			410.0	2.51 ± 0.18
b	C ₂ H ₅	CH ₃	369.9	0.466 ± 0.013
			380.1	1.10 ± 0.01
			390.1	2.37 ± 0.05
			400.0	3.83 ± 0.24
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	359.8	0.381 ± 0.017
			369.9	0.657 ± 0.045
			379.9	1.04 ± 0.09
			389.9	2.83 ± 0.14
			399.8	6.72 ± 0.27
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	334.8	0.446 ± 0.005
			344.8	0.926 ± 0.014
			354.8	1.83 ± 0.04
			364.8	3.59 ± 0.06
			374.8	7.10 ± 0.19
e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	279.8	0.517 ± 0.013
			299.8	2.01 ± 0.04
			309.9	4.08 ± 0.12
			329.8	15.2 ± 0.34

Thermolyseprodukte

0.02–0.20 M Lösungen der Dinitrile **8a** und **8e** in Mesitylen wurden im Temperaturbereich der kinetischen Messungen über 10 Halbwertszeiten erhitzt und anschließend durch GC (FID) und GC/MS-Kopplungsexperimente qualitativ und quantitativ analysiert, wobei ein Flächenfaktor 1 angenommen wurde.

8a: Thermolysebedingungen: 8 h bei 410°C; Analysenbedingungen: 2-m-Stahlsäule mit 15% Reoplex auf Chromosorb; Standard: *n*-C₇H₁₆ und *n*-C₁₆H₃₄. **Produkte**: 10% Isobutan: $m/e = 58$ (25%, M^+), 54 (65%), 43 (100%, $M^+ - CH_3$); 10% 3,5-Dimethyl-1-neopentylbenzol (**12**, $R^1 = CH_3$): $m/e = 176$ (17%, M^+), 120 (100%, $M^+ - C_4H_8$), 119 (78%, $M^+ - C_4H_9$); 80% (3,5-Dimethylbenzyl)(methyl)malononitril (**13**, $R^2 = CH_3$): $m/e = 145$ (92%, $M^+ - 2HCN$), 118 (60), 105 (100); Dimesityl: $m/e = 238$ (84%, M^+), 119 (100%, $M^+ / 2$).

8e: Thermolysebedingungen: 300 °C, 10 h; Analysenbedingungen: 2-m-Stahlsäule, 15 % SE 30 auf Chromosorb; Standard: $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ und $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$. *Produkte*: 20 % 2,3-Dimethylbutan: $m/e = 86$ (4 %, M^+), 43 (100 %, C_3H_7^+); 70 % 1-(3,5-Dimethylphenyl)-2,2,3-trimethylbutan: $m/e = 204$ (16 %, M^+), 120 (100 %, Mesitylen⁺), 119 (31 %, 3,5-Dimethylbenzyl⁺); Dimesityl (s. o.).

Kraftfeldberechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem MM2-Programm^{9b)} auf der Rechenanlage UNIVAC 1100/8 durchgeführt. Ergänzt wurden die Parameter des darin enthaltenen Kraftfeldes mit Inkrementen zur Berechnung der Bildungsenthalpie, $BW(\text{CN}) = 30.24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Spannungsenthalpie, $\Delta H_f^{\text{N}}(\text{CN}) = 28.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, wie ausführlicher in Lit.¹⁹⁾ beschrieben. Die ΔH_f^- und H_{sp} -Werte für die wichtigsten Rotameren der Verbindungen **8** wurden in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Enthalpiedaten der Malononitrile $\text{R}^1(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CN})_2\text{R}^2$ (**8**) und einiger monoalkylsubstituierter Malononitrile aus EFF/MM2-Rechnungen^{9,19)} (in kcal/mol)

	R ¹	R ²	Rotameres ^{a)}	n ^{b)}	Θ ^{a)}	ΔH _f ^{g)}	ΔH _f ^{N)}	H _{sp} ^{c)}
8a	CH ₃	CH ₃	–	1	180	27.5	16.8	10.7
8b	C ₂ H ₅	CH ₃	<i>anti</i>	2	180	25.0	11.7	13.3
			<i>gauche</i>		59	24.7		13.0
8c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>anti</i>	3	172	23.6	6.6	17.0
			<i>gauche</i>		64	22.8		16.2
8d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	<i>anti</i>	2	160	21.8	4.6	17.2
			<i>gauche</i>		51	21.5		16.9
8e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>anti</i>	3	160	15.3	–7.6	22.9
			<i>gauche</i>		80	14.7		22.3
	Methylmalononitril			0	–	52.6	45.4	7.2
	Ethylmalononitril			1	–	47.6	40.3	7.3
	Isopropylmalononitril			1	–	40.4	33.2	7.2

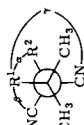
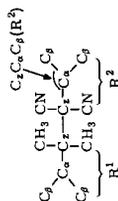
^{a)} Bezogen auf die jeweils größten Gruppen an der zentralen C–C-Bindung (R¹, R²); Θ ist der Winkel zwischen diesen beiden Gruppen. – ^{b)} Anzahl der den Berechnungen zugrunde gelegten C–C-Bindungen mit freier Rotation um nichtterminale C–C-Bindungen; Inkrement: 0.36 kcal/mol⁹⁾. – ^{c)} $H_{\text{sp}} = \Delta H_f^{\text{g}} - \Delta H_f^{\text{N}}$; ΔH_f^{N} aus Inkrementen¹⁹⁾. Die so berechnete Spannungsenthalpie enthält noch die Dipol-Wechselwirkungsenergie ($H_{\text{Dip}} = 7.0 - 7.2 \text{ kcal/mol}$); vgl. hierzu die Spannungsenthalpien der monoalkylsubstituierten Malononitrile.

Für die Vorzugskonformationen der Malononitrile **8a**–**e** (in Tab. 3 unterstrichen) zeigt Tab. 4 die wichtigsten Strukturparameter.

Um die innere Beweglichkeit, d. h. die internen Rotationen, in den Malononitrilen **8** abzuschätzen, wurden Berechnungen mit der Wiberg-Boyd-Technik unternommen (s. im MM2-Programm^{9b)} NDRIVE = –1). Tab. 5 enthält die errechneten relativen Energien (als sterische Energien⁹⁾) für die Rotation um die zentrale C–C-Bindung in **8a**, **8c** und **8e** als Funktion des Torsionswinkels Θ(R¹–C_z–C_z–R²) (zur Bezeichnung s. Fußnote^{a)} von Tab. 4). Weiterhin wurde das Rotationsprofil für eine C_z–C_α-Bindung (in R¹) von **8c** in der *gauche*- und *anti*-Konformation der zentralen Bindung sowie für beide C_z–C_α-Bindungen von **8e** errechnet. Aufgelistet sind dazu in Tab. 6 die sterischen Energien als Funktion der Torsionswinkel Θ(C_z–C_z–C_α–C_β).

Tab. 4. Ausgewählte Strukturdaten^{a)} der Malonitrile $R^1(CH_2)_2C-C(CN)_2R^2$ (**8**) in ihrer Vorzugskonformation aus EFF-Rechnungen^{9,19)}

	R ¹	R ²	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [grad]		Torsionswinkel [grad]	
			C _Z -C _Z	C _Z -C _α (R ¹) C _Z -C _α (R ²) C _Z -C _Z -CN	C _Z -C _Z -C _α (R ¹) C _Z -C _Z -C _α (R ²) C _Z -C _Z -CN	NC-C _Z -CN	C _Z -C _α -C _β (R ¹) C _Z -C _α -C _β (R ²)	α
8a	CH ₃	CH ₃	155.8	154.6 154.1	111.5 114.8 110.4	106.7	-	60.4 60.8 178.5
8b	C ₂ H ₅	CH ₃	156.4	155.4 154.1	110.5 115.0 110.5/110.8	106.2	116.9	58.8 62.7 179.9
8c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	156.7	155.2 154.9	111.9 118.5 110.5/108.8	104.8	117.2 118.1	63.7 62.2 176.7
8d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	156.8	156.7 154.1	113.5 114.7 111.0/112.1	103.8	114.8/115.5	50.6 73.3 171.1
8e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	157.8	156.5 156.0	114.3 116.1 107.7/112.3	101.2	115.1/115.3 113.7/114.7	53.6 73.0 176.4


^{a)} Bezeichnung der Atome sowie Bindungs- und Torsionswinkel:

Tab. 5. Sterische Energien⁹⁾ als Funktion des Torsionswinkels^{a)} $\Theta(R^1 - C_z - C_z - R^2)$ von **8a**, **8c** und **8e** nach Kraftfeldrechnung^{9,19)} [kcal · mol⁻¹]

	R ¹	R ²	$\Theta =$	-180	-160	-140	-120	-100	-80	-60	-40	-20	0°
8a	CH ₃	CH ₃		13.8	14.7	17.1	18.7	17.0	14.6	13.8	14.6	17.0	18.7
8c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		22.3	22.6	25.6	26.4	23.0	21.5	21.7	21.2	23.4	26.9
8e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇		30.7	30.2	31.4	33.3	31.6	29.6	32.3	30.5	33.9	34.2

a) Siehe Tab. 4.

Tab. 6. Sterische Energien⁹⁾ als Funktion des Torsionswinkels^{a)} $\Theta(C_z - C_z - C_\alpha - C_\beta)$ von **8c** und **8e** nach Kraftfeldrechnung^{9,19)} [kcal · mol⁻¹]

		$\Theta =$	-180	-160	-140	-120	-100	-80	-60	-40	-20	0°
8c	<i>gauche</i>	C ₂ H ₅ (= R ¹)	21.7	21.5	22.8	24.3	23.9	23.9	20.4	21.2	24.1	26.2
8c	<i>anti</i>	C ₂ H ₅ (= R ¹)	22.2	22.9	24.5	25.4	24.1	23.5	21.3	22.4	25.9	28.7
8e		<i>i</i> -C ₃ H ₇ (= R ¹)	29.5	29.1	29.8	30.5	30.7	30.2	32.1	29.8	32.0	34.4
		<i>t</i> -C ₃ H ₇ (= R ²)	30.1	30.8	33.2	35.7	33.2	30.5	31.1	32.4	34.1	35.7

a) Siehe Tab. 4.

- 1) 2. Mitteil.: *W. Barbe, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1042 (1983), vorstehend.
- 2) Aus der Dissertation *W. Barbe*, Univ. Freiburg 1981.
- 3) *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- 4) *H.-D. Beckhaus, M. A. Flamm* und *C. Rüchardt*, Tetrahedron Lett. **1982**, 1805.
- 5) ^{5a)} *G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982). – ^{5b)} Dissertation *S. Hellmann*, Univ. Freiburg 1982.
- 6) ^{6a)} *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella* und *Z. Janousek*, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979). – ^{6b)} *A. De Mesmaeker, L. Vertommen, R. Merényi* und *H. G. Viehe*, Tetrahedron Lett. **1982**, 69, und dort zit. Lit. – ^{6c)} *H. G. Aurich* und *E. Deuschle*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 719, und zit. Lit. – ^{6d)} *W. J. Leigh* und *D. R. Arnold*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 406; *W. J. Leigh, D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys* und *Po Cheong Wong*, Can. J. Chem. **59**, 2537 (1980), und zit. Lit.
- 7) Zur Stabilität von α -Cyano-substituierten Carbeniumionen s. *P. G. Gassmann* und *J. J. Talley*, Tetrahedron Lett. **1981**, 5253; *M. N. Paddon-Row, K. N. Houk* und *T. T. Tidwell*, ebenda **1982**, 383.
- 8) *R. Winiker, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 9) ^{9a)} *N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – ^{9b)} *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, QCPE Programm Nr. 395 (1980).
- 10) *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 11) *G. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **112**, 1808 (1979).
- 12) *G. Kratt, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, in Vorbereitung.
- 13) *S. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., S. 21, Wiley-Interscience, New York 1976.
- 14) *H. Hart* und *Y. C. Kim*, J. Org. Chem. **31**, 2784 (1966); Organikum, 13. Aufl., S. 508, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 15) *R. C. Wheland* und *E. L. Martin*, J. Org. Chem. **40**, 3101 (1975).
- 16) *P. Boldt, H. Militzer, W. Thielecke* und *L. Schulz*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 101 (1968).
- 17) *E. Fischer, A. Rohde* und *F. Brauns*, Liebigs Ann. Chem. **402**, 364 (1914).
- 18) *J. C. Westfahl* und *T. L. Gresham*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 936 (1955).
- 19) *W. Barbe, H.-D. Beckhaus, H.-J. Lindner* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1017 (1983).

[202/82]