

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XVIII¹⁾**1-Substituierte Neopentyl-Radikale und ihre Dimeren**

Karl-Heinz Eichin^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, Siegfried Hellmann^a, Hans Fritz^a,
Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b, Hans-Georg von Schnering^b und
Christoph Rüchardt^{*a}

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

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. September 1982

Die 3,4-Diaryl-2,2,5,5-tetramethylhexane **1a–e** wurden als reine *meso*- und DL-Isomere dargestellt. Nach NMR-Analyse, Röntgenstrukturbestimmungen für *meso*- und DL-**1e** (mit (FB)₂E-Konformation¹⁰ als Energieminimum für DL-**1e**) und Kraftfeldrechnungen unterscheiden sich die Diastereomeren charakteristisch in ihren Vorzugskonformationen, Rotationspotentialen und Spannungsenthalpien sowie in den Aktivierungsparametern ihres thermischen Zerfalls in 1-Arylneopentyl-Radikale **2**. Aus einer Entropiediskussion wird gefolgert, daß die thermische Dissoziation dabei über primär gebildete diastereomere sandwichartige Radikalkomplexe verläuft, deren Festigkeit ΔS^\ddagger beeinflusst. Die Rekombination der Radikale **2** erfolgt ebenfalls stereoselektiv. Die Substituenteneffekte auf die Selektivität werden durch primäre Bildung der diastereomeren Radikalpaar-Komplexe verständlich.

Thermolabile Hydrocarbons, XVIII¹⁾**1-Substituted Neopentyl Radicals and their Dimers**

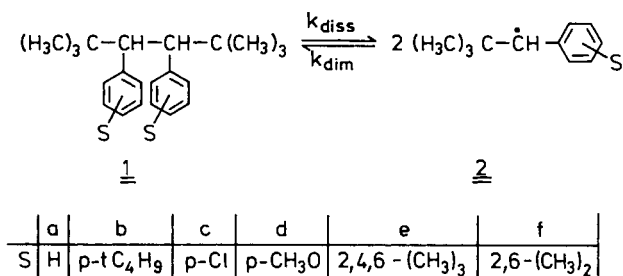
Five 3,4-diaryl-2,2,5,5-tetramethylhexanes **1a–e** were prepared as pure *meso*- and DL-isomers. According to the NMR spectra, x-ray analyses for *meso*- and DL-**1e** (with an (FB)₂E conformation¹⁰ as energy minimum for DL-**1e**), and force field calculations the diastereomers have distinctly different minimum energy conformations, rotational potentials, and strain enthalpies. Also the activation parameters for the thermal dissociation into 1-aryleneopentyl radicals **2** are typically differing. From an entropy discussion it is concluded that sandwich-like diastereomeric radical complexes are formed in these reactions as first intermediates. Their tightness influences ΔS^\ddagger . The recombinations of the radicals **2** likewise take place stereoselectively. The substituent effects on the selectivity can also be understood by primary formation of diastereomeric complexes of radical pairs.

Im Rahmen unserer Arbeiten über thermolabile Kohlenwasserstoffe^{1,2)} haben wir gefunden, daß es nur wenige, hochsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit zwei benachbarten Chiralitätszentren an der schwächsten C–C-Bindung gibt, deren Diastereomere unterschiedliche thermische Stabilität besitzen^{3,4)}. Hierzu gehören die in der Hitze in 1-Phenylneopentyl-Radikale **2** (S = H) zerfallenden Kohlenwasserstoffe *meso*- und DL-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (**1**, S = H) und die entsprechenden *p*-chlorsubstituierten Verbindungen **1** (S = *p*-Cl) bzw. **2** (S = *p*-Cl)⁵⁾.

Bei 300 °C zerfiel jeweils das DL-Diastereomere von **1** um den Faktor 5.5 ($S = p\text{-Cl}$)⁵⁾ bzw. 9.0 ($S = \text{H}$)³⁾ langsamer als *meso*-**1**. Es wurde angenommen²⁾, daß die unterschiedlichen Spannungsenthalpien und damit Bindungsenthalpien von *meso*- und DL-**1** dafür verantwortlich sind, weil beide Diastereomeren jeweils in die gleichen Radikale zerfallen. Besonderes Interesse verdient dabei die Feststellung, daß auch bei der Dimerisation der auf unabhängigen Weg erzeugten 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentyl-Radikale **2** ($S = p\text{-Cl}$) das thermisch stabilere DL-Diastereomere im Überschuß gebildet wurde (1.66: 1.00 bei 135 °C). Dieser Befund wies auf die Existenz einer Aktivierungsbarriere für die Dimerisation dieser sperrigen 1-Arylneopentyl-Radikale hin⁵⁾. Da die für das stabilere Isomere gehaltene DL-Verbindung bevorzugt entstand, durfte man eine Enthalpiebarriere vermuten. Wegen des unbekanntenen Einflusses der Temperatur auf die Stereoselektivität der Dimerisation konnte aber eine Entropiebarriere nicht ausgeschlossen werden.

Fischer⁶⁾ hatte gezeigt, daß die Selektivität zwischen Disproportionierung und Dimerisation von *tert*-Butyl-Radikalen in Lösung entropisch bedingt ist⁶⁾ und Kaiser⁷⁾ hat festgestellt, daß selbst die Dimerisationsgeschwindigkeit der sperrigen Triethylmethyl-Radikale unabhängig von der Temperatur zwischen 17 und 127 °C weitgehend diffusionskontrolliert erfolgt.

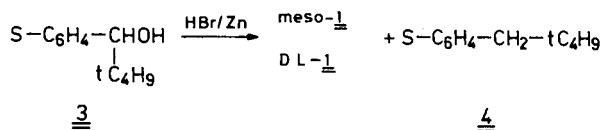
Um die wichtige Frage nach der Ursache der Stereoselektivität der Dimerisation zu klären und damit einen tieferen Einblick in die Gesetzmäßigkeit der Radikaldimerisation zu gewinnen, studierten wir Bildung (k_{dim}) und Thermolyse (k_{diss}) der Dimeren **1** einiger 1-Arylneopentyl-Radikale **2** sowie des 1-Methylneopentyl-Radikals **9**. Dazu synthetisierten wir die Diastereomeren der 3,4-Diaryl-2,2,5,5-tetramethylhexane **1a–e**, um ihre thermische Stabilität und deren Temperaturabhängigkeit zu messen und die für Stabilitätsunterschiede der Diastereomeren verantwortlichen unterschiedlichen Strukturen und Konformationsgleichgewichte⁸⁾ zu studieren.



Die Ergebnisse sollten zu den thermochemisch bzw. durch Kraftfeldrechnungen ermittelten unterschiedlichen Bildungsenthalpien der Diastereomeren **1** in Beziehung gesetzt werden. Des Weiteren sollte der Einfluß von Substituenten und von der Temperatur auf die Stereoselektivität der Dimerisation von 1-substituierten Neopentyl-Radikalen bestimmt werden.

1. Synthese und Konfigurationszuordnung der 3,4-Diaryl-2,2,5,5-tetramethylhexane **1**

Die Synthese der Verbindungen **1a–e** erfolgte aus 1-Arylneopentylalkoholen **3** nach dem Verfahren von Klages durch Reaktion mit Bromwasserstoff und Zink^{3,9)}.



Als Nebenreaktion tritt zu 10–30% Reduktion zu substituierten Neopentylbenzolen **4** ein. Das *meso*-Diastereomere entstand stets im Überschuß (*meso*-1: DL-1 = 1.5–2.2) und ließ sich als die besser kristallisierende Komponente leicht rein abtrennen. DL-1 wurde nach Abdestillieren flüchtiger Bestandteile und Anreicherung durch Säulenchromatographie ebenfalls durch Kristallisation isoliert und gereinigt. Die Reinheit wurde durch GC bestimmt. Die Ausbeuten an isolierten reinen Diastereomeren lagen bei 5–15%.

Außer durch das typische Verhalten bei der Isolierung und Reinigung – das besser kristallisierende *meso*-Diastereomere zeigt den höheren Schmelzpunkt³⁾ und die längere Retentionszeit auf 2m SE 30 (1%) GC-Kolonnen³⁾ – wurde die Konfiguration von **1** durch die NMR-Spektren³⁾ zugeordnet. Die Protonen der *tert*-Butyl-Seitenketten sind in der *meso*-Reihe stets um 0.3–0.4 ppm zu höherem Feld verschoben als in der DL-Reihe (Hochfeldshift³⁾). Lediglich bei **1e** ist dieses Kriterium wegen der *o*-Methylgruppen schlecht anwendbar. Die Konfiguration von *meso*- und DL-**1a** ist durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert⁸⁾. Für *meso*- und DL-**1e** wurden im Rahmen dieser Arbeit Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Kristallstruktur von *meso*- und DL-**1e**

1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimesitylethan (**1e**) lag in zwei unterschiedlichen Kristallformen (A und B) vor, von denen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt wurden: A enthielt nur *meso*-**1e**, während B die Diastereomeren DL-**1e** und *meso*-**1e** in äquimolekularen Mengen enthielt. Die Moleküle von *meso*-**1e** besitzen die *anti*-Konformation mit C_i -Symmetrie (Abb. 1a, 2a und b). DL-**1e** zeigt ebenfalls *anti*-ständige C–H-Bindungen an der Ethan-Bindung (*anti*-Rotameren) (Abb. 1a, 2c) und unterscheidet sich damit von DL-**1a**⁸⁾. Besonders bemerkenswert ist die nahezu ekliptische Anordnung der Mesityl-

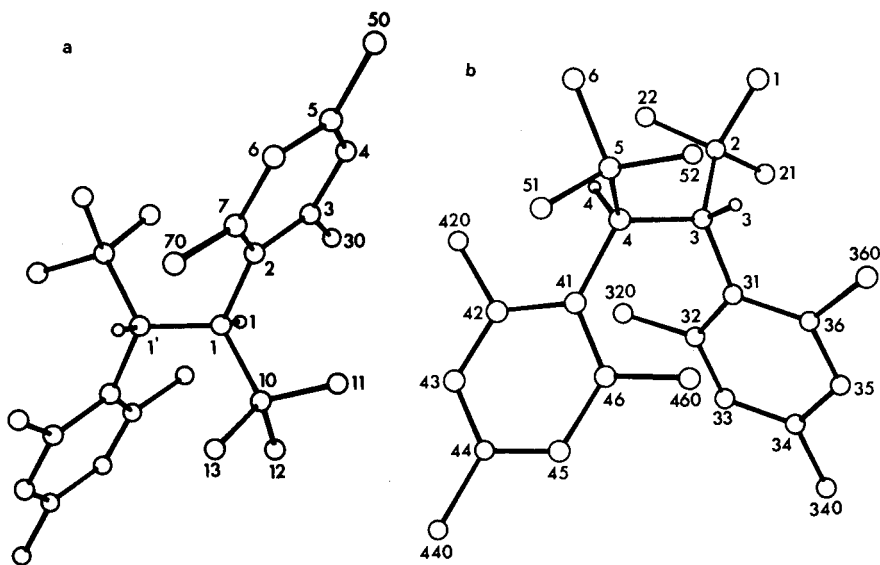


Abb. 1. Molekülstruktur von *meso*-**1e** (a) und DL-**1e** (b) mit Benennung der Atome

reste in DL-**1e** mit $\Delta\Theta(\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{Ar}) = 1.7^\circ$ (vgl. auch Abb. 4). Die wichtigsten Strukturdaten von *meso*- und DL-**1e** finden sich in Tab. 1. Auffällig ist die starke Dehnung der Bindung zwischen Ethan-C-Atom und *tert*-Butylgruppe (etwa 161 pm), kombiniert mit einer geringeren Verlängerung der zentralen C_e-C_e -Bindung (etwa 155 pm).

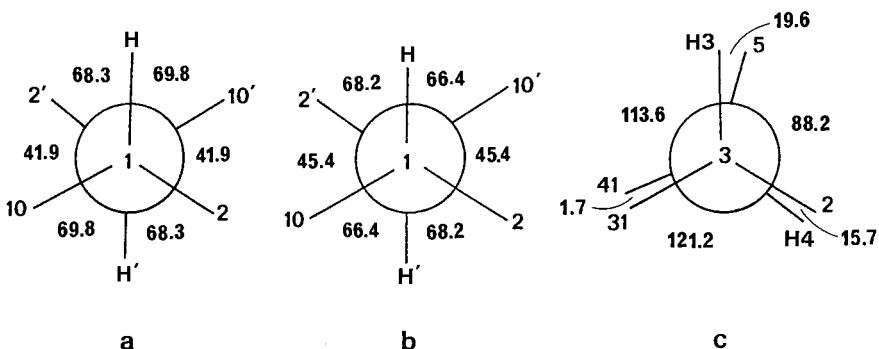


Abb. 2. Newman-Projektionen von **1e** entlang der zentralen Ethanbindung. a: *meso*-**1e** der reinen Mesoform (Kristallform A); b: *meso*-**1e** und c: DL-**1e** aus der gemischten Form (Kristallform B)

2. Vorzugskonformationen, Strukturparameter und Rotationsbarrieren der Diastereomeren **1**

Durch Rotation um die zentrale Ethan-Bindung in **1** ergeben sich für die *meso*-Diastereomeren zwei und für die DL-Formen drei alternierende (FB)₃-Konformationen¹⁰⁾ (Abb. 3).

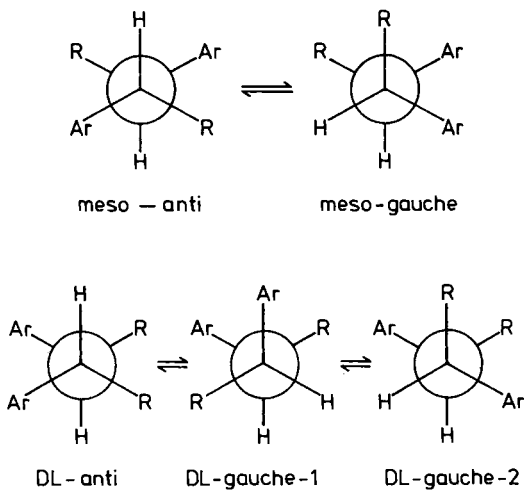


Abb. 3. Alternierende Konformationen der Ethan-Bindung

Tab. 1. Bindungsabstände und Bindungswinkel für *meso*- und DL-1e nach Röntgenstrukturanalyse von zwei Kristallformen A und B

Abstände [pm]	A (<i>meso</i>)	<i>meso</i> in (B)	D,L in (B)	
1 - 1'	155.2(5)	151(2)	3 - 4	158(1)
1 - 2	154.4(3)	151(1)	3 - 31 4 - 41	153(1) 154(1)
1 - 10	161.1(4)	163(1)	2 - 3 4 - 5	161(1) 161(1)
2 - 3 - 4 } 5 - 6 - 7 }	139.0(3)	140(1)	31 - 36 } 41 - 46 }	140(1)
10 - 11 } 10 - 12 } 10 - 13 }	152.5(4)	152(1)	2 - (1,21,22) } 5 - (6,51,52) }	153(1)
3 - 30 } 5 - 50 } 7 - 70 }	151.3(4)	151(1)	32 - 320 , 42 - 420 } 34 - 340 , 44 - 440 } 36 - 360 , 46 - 460 }	152(1)

Winkel [°]

2 - 1 - 1'	116.3(3)	115.3(9)	4 - 3 - 31 } 3 - 4 - 41 }	118.1(6)
2 - 1 - 10	111.8(2)	111.2(7)	2 - 3 - 31 } 5 - 4 - 41 }	110.4(6)
1' - 1 - 10	118.8(2)	117.4(9)	2 - 3 - 4 } 5 - 4 - 3 }	116.6(6)
1 - 10 - (11,12,13) } t-Bu (Rest) }	112.0(2) 106.9(2)	112.2(7) 106.6(8)	3 - 2 - (1,21,22) } 4 - 5 - (6,51,52) }	112.6(6) 106.1(7)
Aryl (endo) }	120.0(2)	120.0(8)		120.0(8)
Aryl (exo) }	120.0(2)	119.4(8)		119.0(9)

Die Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt⁸⁾, daß *meso*-1a und DL-1a in der *meso-anti*- bzw. der DL-*gauche*-1-Konformation vorliegen, in denen die *tert*-Butylgruppen größte Entfernung voneinander besitzen. Abweichend davon liegen beide Diastereomeren des Dimesitylethans 1e im Kristall als *anti*-Konformere vor. Diese Konformation wurde früher bereits durch NMR-Analyse und durch Kraftfeldberechnungen^{8,10,11)} als Vorzugskonformation beider Diastereomeren des verwandten 1f in Lösung erkannt. Für DL-1f ergab sich dabei ein *anti*-Rotamerer mit fast ekliptischen Xylylresten und (FB)₂E-Struktur als Energieminimum, was nun durch die Röntgenstrukturanalyse von DL-1e abgesichert ist.

NMR-Spektren

Auch in Lösung liegen die Verbindungen in Vorzugskonformationen vor, die sich in erster Linie aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten ${}^3J(\text{H,H})$ zwischen den äquivalenten (DL-Form) bzw. enantiotopen (*meso*-Form) zentralen Methinprotonen ableiten lassen. Diese, aus ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten bestimmten Kopplungskonstanten liegen für *meso*-**1b** – **e** ebenso wie für *meso*-**1a**⁸⁾ und *meso*-**1f**¹¹⁾ zwischen 11 und 12.5 Hz, woraus sich ein praktisch ausschließliches Vorliegen der *anti-meso*-Konformation ergibt. Für die *p*-substituierten DL-Diastereomeren **1b** – **d** werden – ebenso wie für DL-**1a**⁸⁾ – nur kleine Werte von 0 – 1 Hz gemessen, im Einklang mit Vorliegen einer *gauche*-Konformation.

Abweichend davon wird für DL-**1e** eine Kopplungskonstante von 4.5 ± 0.5 Hz bestimmt, ähnlich dem Wert von 5 Hz für DL-**1f**¹¹⁾. Der hieraus nach der Karplus-Regel ableitbare Torsionswinkel von ca. 140 – 150° ist mit der vorgeschlagenen⁸⁾ verzerrten *anti*-Konformation (s. Abb. 4) im Einklang.

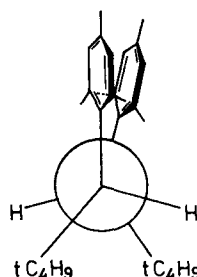


Abb. 4. Verzerrte DL-*anti*-Vorzugskonformation von **1e** und **1f**

Für **1b** – **d** folgt Vorliegen der DL-*gauche*-1-Konformation aus den chemischen Verschiebungen der *ortho*-ständigen aromatischen Protonen (Tab. 2). Wie **1a**⁸⁾ zeigen auch die *p*-substituierten Verbindungen **1b** – **d** wegen behinderter Rotation der Phenylringe (vgl. Lit.¹²⁾) je zwei Signale für *ortho*- und *meta*-ständige Protonen bzw. Kohlenstoffatome (Tab. 2). In den DL-Verbindungen ist dabei das Signal eines der *ortho*-ständigen Protonen um ca. 0.8 ppm zu höherem Feld verschoben, was nur durch den abschirmenden Einfluß eines räumlich benachbarten Phenylringes erklärt werden kann, wie er im DL-*gauche*-1-Konformerem, nicht aber im DL-*gauche*-2-Konformerem vorhanden ist. Das entsprechende Kohlenstoffsignal ist – wie für **1a** und **d** durch selektive Protonen-Entkopplung gezeigt werden kann – ebenfalls zu höherem Feld verschoben. Bemerkenswert ist der Wert der C,H-Kopplungskonstante dieser CH-Gruppe, der in DL-**1d** mit 160.2 Hz um ca. 5 Hz größer ist als die Kopplungskonstante des anderen *ortho*-CH (155.0 Hz) und der beiden *ortho*-CH-Gruppen in *meso*-**1e** (155.5 und 155.7 Hz). In den *meso*-Diastereomeren ist eines der *ortho*-Protonen um ca. 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben, das entsprechende Kohlenstoffsignal dagegen um ca. 3 ppm zu höherem Feld (für **1a**⁸⁾ und **1d** durch Entkopplung bewiesen), was wahrscheinlich durch den γ -Effekt der benachbarten CH-Gruppe des zentralen Ethan-Teils bewirkt wird¹³⁾. Auch **1e** und **f** zeigen erwartungsgemäß behinderte Rotation der substituierten

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der Diarylethane **1a-f**)

Verbindung	S	Kern	a	b	c	i	o	o'	m	m'	p
<i>meso-1a</i> ^{b)}	H	¹ H	3.05	—	0.53	—	7.50	← 7.3–7.15 →	—	—	—
		¹³ C	57.54	35.70	30.91	145.26	129.06	132.08	127.56	126.91	125.97
<i>DL-1a</i> ^{b)}	H	¹ H	3.05	—	0.89	—	7.20	6.39	7.20	6.92	7.14
		¹³ C	56.09	34.42	29.86	142.52	133.72	132.32	127.06	125.68	125.67
<i>meso-1b</i> ^{c)}	<i>p-t-C₄H₉</i>	¹ H	2.90	—	0.44	—	7.44	7.01	7.14	7.14	—
		¹³ C	55.43	32.46	29.06	140.51	126.85	130.01	122.24	122.00	147.33
<i>DL-1b</i> ^{d)}	<i>p-t-C₄H₉</i>	¹ H	2.99	—	0.89	—	7.18	6.31	7.12	6.88	—
		¹³ C	55.73	36.40	29.99	139.63	133.32	131.96	123.50	122.81	148.48
<i>meso-1c</i>	<i>p-Cl</i>	¹ H	2.99	—	0.59	—	7.39	7.25	7.21	7.10	—
		¹³ C	57.11	35.79	30.98	143.62	130.25	133.32	128.00	127.46	132.14
<i>DL-1c</i>	<i>p-Cl</i>	¹ H	3.00	—	0.87	—	7.13	6.27	7.12	6.90	—
		¹³ C ^{f,g)}	53.58	34.51	27.87	138.94	133.14	131.45	125.65	124.34	130.17
<i>meso-1d</i> ^{h)}	<i>p-CH₃O</i>	¹ H	2.95	—	0.53	—	7.35	7.06	6.81	6.79	—
		¹³ C	56.76	35.82	30.94	137.57	129.67	132.71	112.88	112.28	157.95
<i>DL-1d</i> ^{h)}	<i>p-CH₃O</i>	¹ H	2.97	—	0.87	—	7.14	6.33	6.76	6.51	—
		¹³ C	55.05	36.42	29.80	134.69	134.58	133.05	111.87	111.54	157.65
<i>meso-1e</i> ^{e,i)}	2,4,6-(CH ₃) ₃	¹ H	4.06	—	0.69	—	—	—	6.78	6.74	—
		¹³ C ^{g)}	48.13	36.24	32.06	140.82	137.46	138.49	130.75	129.63	134.29
<i>DL-1e</i> ^{e,k)}	2,4,6-(CH ₃) ₃	¹ H	3.94	—	1.08	—	—	—	6.55	6.18	—
		¹³ C ^{g)}	46.80	35.20	31.17	138.34	136.52	131.76	127.52	126.49	136.43
<i>meso-1f</i> ^{l)}	2,6-(CH ₃) ₂	¹ H	4.23	—	0.72	—	—	—	6.95	6.95	6.95
<i>DL-1f</i> ^{l)}	2,6-(CH ₃) ₂	¹ H	4.10	—	1.12	—	—	—	6.7	6.7	6.7

a) Bei Messungen dieser Arbeit: ¹H: δ-Werte (± 0.02) bei 100 und 360 MHz, interner Standard TMS; c = 10 mg/ml CDCl₃. — ¹³C: δ-Werte (± 0.03) bei 20, 25.16 und 90.5 MHz, interner Standard TMS; c = 80 mg/ml CDCl₃. — b) Werte aus Lit. 8). — c) *p-t*-Bu: ¹H: 1.25; ¹³C: 33.92, 29.68. — d) *p-t*-Bu: ¹H: 1.29; ¹³C: 34.28, 31.57. — e) Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome nicht gesichert. — f) HMDS als Standard; bei vergleichender Diskussion im Text wurden auf TMS umgerechnete Werte herangezogen. — g) in CDCl₃/CCl₄ (2:1) als Solvens. — h) *p-CH₃O*: ¹H: 2.56, 2.43, 2.19; ¹³C: 24.65, 23.78, 20.56. — i) 2,4,6-(CH₃)₃: ¹H: 2.43, 1.39, 2.09; ¹³C: 21.81, 18.75, 21.57. — j) Aus Lit. 11); 2,6-(CH₃)₂: ¹H: 2.68, 2.55 (*meso*); 2.53, 1.47 (*DL*).

Tab. 3. Bindungslängen l , Bindungswinkel Θ , Torsionswinkel $\Delta\Theta$, Bildungsenthalpien ΔH_f° und Spannungsenthalpien H_{sp} diastereomerer Kohlenwasserstoffe **1** (Kraftfeldberechnungen mit dem MM2-Kraftfeld von *Allinger*¹⁶) und Phenylparametern von *Beckhaus*¹⁵)

Ethan (Konformation)	l [pm]			Θ [grad] ^{b)}			$\Delta\Theta$ [grad]			n (ROT) ^{c)}	ΔH_f° H_{sp} [kcal · mol ⁻¹]	H_{sp} (rel)
	C_e-C_e $C_e-C_{(R)^a}$ $C_e-C_{(A)}$	$C_e-C_e-C_{Ar}$ $C_e-C_e-C_R$	$C_R-C_e-C_{Ar}$ C_R-C_e-H $C_{Ar}-C_e-H$	$C_R-C_e-C_{Ar}$ C_R-C_e-H $C_{Ar}-C_e-H$	$(X-C_e-C_e-Y)$ X, Y: C_{Ar}, C_R C_{Ar}, C_{Ar}	$C_{Ar}, H^b)$ $C_{Ar}, H^b)$	C_{Ar}, C_R H, H					
<i>meso-1a</i> (<i>anti</i>)	156.1	112.4	109.4	50.5	65.5	180.0	2	-6.47	0.00			
	157.4	118.7	104.3	180.0	64.0	180.0		14.71				
	152.6		105.8									
<i>DL-1a</i> (<i>gauche-l</i>)	155.9	115.2	113.3	97.2	152.5	125.5	3	-2.82	3.65			
	156.8	117.1	100.7	39.8	15.5	94.5		18.36				
	152.5		103.6									
<i>meso-1b</i> (<i>anti</i>)	156.1	112.4	109.3	50.6	65.3	179.8	4	-58.37	0.00			
	157.4	118.7	104.3	179.5	64.0	179.9		19.03				
	152.5		105.9									
<i>DL-1b</i> (<i>gauche-l</i>)	155.8	115.0	113.3	97.2	152.4	125.9	5	-55.05	3.32			
	156.8	117.2	100.8	39.6	15.6	94.7		22.35				
	152.4		103.6									
<i>meso-1e</i> (<i>anti</i>)	157.2	117.0	111.0	38.7 ^{b)}	70.0 ^{b)}	176.8	0	-35.74	0.00			
	157.9	121.2	101.0	177.9	71.3 ^{b)}	178.8		31.70				
	154.2		103.4									
<i>DL-1e</i> (<i>anti</i>)	158.2	116.0	111.0	144.1	104.1	76.6	1	-32.32	3.42			
	158.4	121.0	103.3	4.9	35.1	146.9		35.12				
	154.7		102.5									

a) Gemittelte Werte; Unterschied < 0.5 pm. — b) Zum Teil gemittelte Werte; Unterschied < 2.0°. — c) Anzahl der ROT-Terme (0.36 kcal · mol⁻¹)^{8,15,16} zur Berücksichtigung der internen Rotation um nicht-terminale C—C-Bindungen.

Phenylringe. Dies ergibt sich aus der Zahl der Protonen- bzw. ^{13}C -NMR-Signale der aromatischen Ringe und der CH_3 -Gruppen (Tab. 2). Auch diese Signale zeigen teilweise beträchtliche Unterschiede der chemischen Verschiebungen; auf eine individuelle Zuordnung wurde jedoch verzichtet.

In **1e** sind gegenüber **1a** die Signale der zentralen tertiären C-Atome um ca. 9 ppm zu höherem Feld verschoben, was zum wesentlichen Teil durch den γ -Effekt¹³⁾ der 2,6-ständigen Methylgruppen bewirkt wird. Im Einklang damit sind die entsprechenden Protonen-Signale um ca. 1.2 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Kraftfeldberechnungen

Für eine detaillierte vergleichende Struktur- und Konformationsanalyse der diastereomeren Kohlenwasserstoffe **1a**, **b** und **e** wurden Kraftfeldberechnungen durchgeführt. Anstelle des früher bei **1a** und **f** verwendeten, für Arylverbindungen entwickelten Kraftfeldes von *Andose* und *Mislow*¹⁴⁾, kombiniert mit zusätzlichen EHMO-Rechnungen⁸⁾, verwendeten wir das verbesserte und durch Phenylparameter ergänzte¹⁵⁾ MM2-Kraftfeld von *Allinger*¹⁶⁾. Tab. 3 faßt die ermittelten Struktur- und Enthalpiedaten zusammen, und in Tab. 4 sind ausgewählte experimentelle Werte mit Rechenwerten verglichen.

Tab. 4. Experimentell bestimmte und mit dem Kraftfeld MM2^{15,16)} berechnete Bindungslängen und Bindungswinkel

Verbindung		$\text{C}_e - \text{C}_e$	$l[\text{pm}]$ $\text{C}_e - \text{C}_R$	$\text{C}_e - \text{C}_{Ar}$
<i>meso-1a</i>	exp. ^{8)a)}	157.7/157.3	159.9/158.2	154.0/153.6
	ber.	156.1	157.4	152.6
DL- 1a	exp. ^{8)b)}	158.9	156.9/158.3	152.6/152.4
	ber.	155.9	156.8	152.5
<i>meso-1e</i>	exp.	155.2	161.1	154.4
	ber.	157.2	157.9	154.2
DL- 1e	exp. ^{b)}	158	161	153/154
	ber.	158.2	158.4	154.7

Verbindung		$\text{C}_e - \text{C}_e - \text{C}_{Ar}$	$\Theta[\text{grad}]$ $\text{C}_e - \text{C}_e - \text{C}_R$	$\text{C}_R - \text{C}_e - \text{C}_{Ar}$
<i>meso-1a</i>	exp. ^{8)a)}	111.1/111.4	116.0/116.8	109.9/110.3
	ber.	112.4	118.7	109.4
DL- 1a	exp. ^{8)b)}	115.7/116.2	114.0/115.2	113.1/111.3
	ber.	115.2	117.1	113.3
<i>meso-1e</i>	exp.	116.3	118.8	111.8
	ber.	117.0	121.2	111.0
DL- 1e	exp. ^{b)}	118.1	116.6	110.4
	ber.	116.0	121.0	111.0

a) Werte für zwei geometrisch voneinander unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

b) Doppelangaben für unterschiedliche Werte äquivalenter Größen.

Die mit der Kraftfeldmethode erhaltenen Vorzugskonformationen stimmen mit den durch Röntgenstrukturanalyse und aus den NMR-Spektren experimentell bestimmten in allen Fällen überein. Sogar die ungewöhnlich verzerrte *anti*-Konformation von DL-**1e** (s. Abb. 4) wird weitgehend reproduziert. Dies belegt erneut die hohe Qualität der jüngst in das Kraftfeld MM2 eingeführten Parameter für Phenylreste¹⁵. Leichte Unterschiede treten zwischen den Bindungslängen im Kristall und den Rechenwerten für die Gasphase auf. Das Kraftfeld sagt zu lange C_e-C_e-Bindungen ($\Delta \leq +2$ pm) und zu kurze C_e-C_{iBu}-Bindungen ($\Delta \leq -3$ pm) voraus. Auch in der Strukturanalyse des 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecans^{1,15} deutete sich dieser Trend des MM2-Kraftfeldes, besonders stark elongierte C-C-Bindungen etwas zu kurz wiederzugeben, an.

Die stärksten Deformationen zeigen die Strukturen von **1e**, wohl wegen des zusätzlichen Raumbedarfs der *ortho*-CH₃-Gruppen, der sich auch an der erhöhten Spannungsenthalpie zu erkennen gibt. $H_{sp}(\text{meso-1e}) = 31.7$ und $H_{sp}(\text{DL-1e}) = 35.1$ kcal · mol⁻¹.

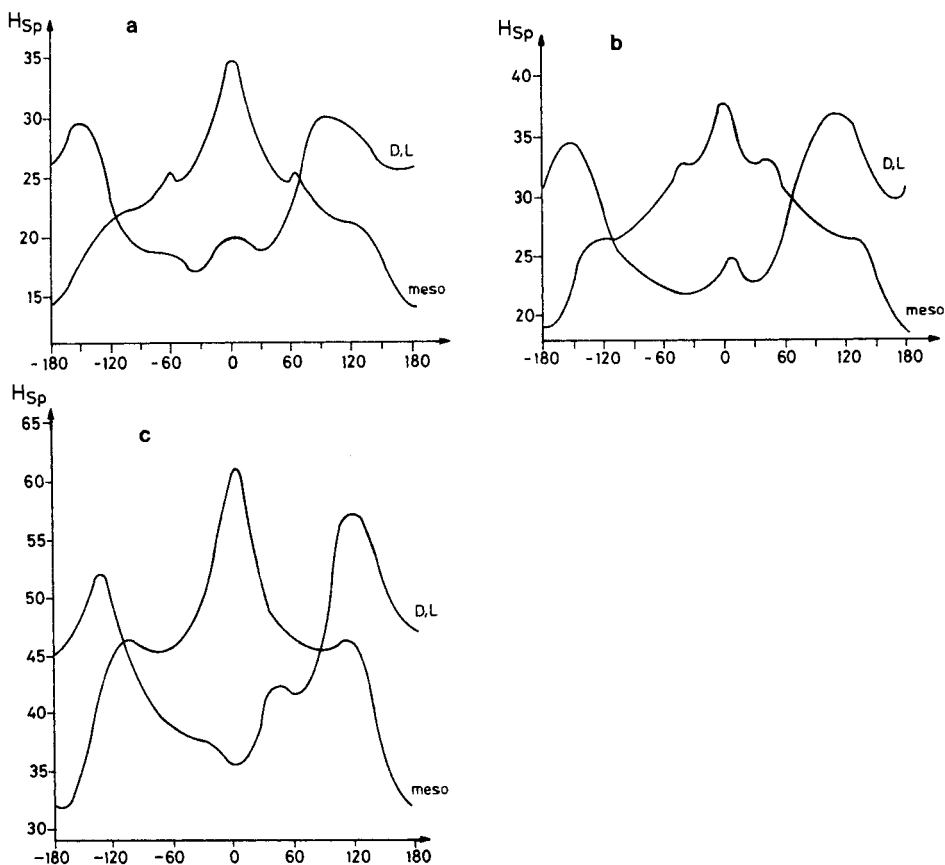


Abb. 5. Spannungsenthalpie (H_{sp})^{a)} als Funktion des Torsionswinkels $\Delta\Theta(\text{Ar}-\text{C}_e-\text{C}_e-\text{Ar})$ der *meso*- und DL-Form von **1a** (a), **1b** (b) und **1e** (c) [kcal · mol⁻¹]

a) In den hier angegebenen H_{sp} -Werten ist abweichend von Tab. 2 kein Korrekturterm für die Rotation um die C_e-C_e-Bindung enthalten.

Ganz besondere Beachtung verdient der errechnete Stabilitätsunterschied der Diastereomerenpaare dieser Diphenylethane der $C_1 - C_1$ -Reihe: die *meso*-Formen von **1a**, **b** und **e** sind jeweils um etwa $3.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als die DL-Formen. Diese Vorhersage des neuen Kraftfeldes für Alkylbenzole¹⁵⁾ bezüglich der Enthalpiedifferenzen (das ältere Kraftfeld¹⁴⁾ ergab das entgegengesetzte Resultat) stimmt mit den Meßergebnissen der thermischen Stabilität dieser Ethane überein (s. Kap. 3).

Weil die diastereomeren Ethane in ihrem thermischen Verhalten auch Unterschiede bezüglich der Aktivierungsentropie der Dissoziation zeigten (Kap. 3), studierten wir zusätzlich zu den Vorzugskonformationen von **1a**, **b** und **e** (Tab. 2) auch weitere Rotamere, um über interne Rotationen Aufschluß zu erhalten. Abb. 5 zeigt die mit der Wiberg-Boyd-Technik errechneten^{16,17)} Rotationsprofile für die Rotation um die zentrale $C_e - C_e$ -Bindung.

Diese unterscheiden sich in charakteristischer Weise zwischen den Diastereomeren. In der *meso*-Konfiguration wird die Vorzugskonformation durch steile Barrieren in der Beweglichkeit eingeschränkt, während der DL-Form ein größerer Winkelbereich für die Bewegung um die zentrale Bindung zur Verfügung steht. Daraus kann man auf eine höhere Entropie der DL-Form von **1a**, **b** und **e** sowie wahrscheinlich auch der strukturell analogen Verbindungen **1c** und **d** schließen. Deshalb sollten die *meso*-Formen von **1a** – **e** eine um etwa 2–4 e. u. niedrigere Entropie im Vergleich zu den DL-Formen besitzen.

Andere mögliche Einflüsse auf die Entropie der Diastereomeren, wie die Rotationsbarrieren um andere Bindungen, unterscheiden sich nicht so stark zwischen beiden Diastereomeren. Auch das unterschiedliche Trägheitsmoment der beiden diastereomeren Strukturen könnte sich in Differenzen der Rotationsentropie der Diastereomeren niederschlagen. Diese Differenzen betragen jedoch nur $\Delta S_{\text{rot}} = S_{\text{rot}}(\textit{meso}) - S_{\text{rot}}(\textit{DL}) = 0.04 \text{ e. u.}$ bei **1a** und 0.05 e. u. bei **1b** (s. exp. Teil).

3. Thermische Stabilität der Diastereomeren 1

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über die thermische Stabilität von C–C-Bindungen und deren Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Effekten sollte die Bearbeitung der Verbindungen **1** zur Klärung folgender Fragen beitragen:

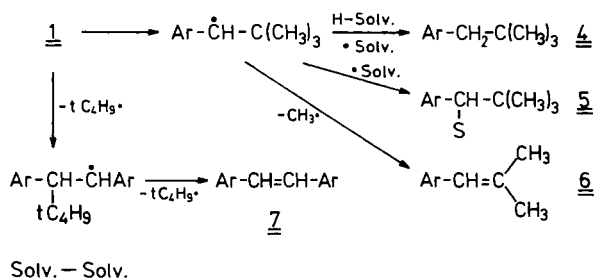
1. Wird in der α -arylsubstituierten $C_1 - C_1$ -Reihe²⁾ die thermische Stabilität durch Substituenten im aromatischen Rest beeinflusst?

2. Welche Ursachen hat die unterschiedliche thermische Stabilität von *meso*- und DL-Diastereomeren?

Die Diastereomeren **1a** – **e** wurden in aromatischen H-Donor-Lösungsmitteln – teilweise unter Zusatz von Thiophenol als Abfänger – zehn Halbwertszeiten lang thermolysiert, um die Zerfallsprodukte zu bestimmen (s. Tab. 5).

Die Struktur der Produkte wurde durch Retentionszeitvergleich bzw. GC-MS-Analyse bestimmt. Hauptprodukt ($\geq 74\%$) war immer das Abfangprodukt **4** der Radikale **2**.

Das Abfangprodukt **5** wurde nur beim Arbeiten in Xylol als Solvens analytisch gesucht und gefunden. Von völlig untergeordneter Bedeutung ist die zu **6** führende Methylabspaltung aus **2** und der zu **7** führende konkurrierende Zerfallsweg von **1**, der

Tab. 5. Produkte der Thermolyse der Diastereomeren **1a–e**

Verbindung	Ar	T [°C]	Solvens	Ausb. in mol/mol 1			
				4	5	6	7
<i>meso-1a</i> ^{3)a)}	C ₆ H ₅	300	Mesitylen Tetralin	1.75 1.75		b)	
<i>meso-1b</i>	<i>p</i> -tC ₄ H ₉ C ₆ H ₄	300	Xylol ^{c)}	1.50	0.34	0.08	0.04
<i>DL-1b</i>	<i>p</i> -tC ₄ H ₉ C ₆ H ₄	340	Xylol ^{c)}	1.62	0.24	0.06	0.06
<i>meso-1c</i> ⁵⁾	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	280	d)	1.6			
<i>DL-1c</i> ^{5)a)}	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	310	d)	1.5			
<i>meso-1d</i>	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	300	Xylol ^{c)}	1.56	0.34	0.01	0.02
<i>DL-1d</i>	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	340	Xylol ^{c)}	1.48	0.34	0.02	0.04
<i>meso-1e</i>	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	260	Xylol ^{c)}	1.82			

a) Keine GC-MS-Analyse. – b) Entsteht beim Erhitzen von **1a** ohne Abfänger in langsamer Reaktion³⁾. – c) Isomerengemisch. – d) 1-Methylnaphthalin + 10 Vol.-% Thiophenol.

durch primäre Spaltung der C_e–C_{tBu}-Bindung eingeleitet wird. Obwohl diese C–C-Bindungen nach den Kraftfeldrechnungen (s.o.) die längsten Bindungen im Molekül sind, erwiesen sie sich als fester als die zentralen C_e–C_e-Bindungen, weil bei Spaltung letzterer zwei resonanzstabilisierte Radikale vom Benzyltyp entstehen und zudem der größtmögliche Teil der Spannung abgebaut wird. Wie schon früher festgestellt²⁾, werden die Bindungslängen offenbar vornehmlich durch abstoßende Van-der-Waals-Kräfte im Grundzustand bestimmt und damit unabhängig davon, ob bei der homolytischen Spaltung stabilisierte Radikale entstehen oder nicht.

Die Kinetik des thermischen Zerfalls der Diastereomeren **1a–d** wurde durch gaschromatographische Verfolgung der Konzentrationsabnahme von **1** in Anwesenheit eines Radikalabfängers, meist des Lösungsmittels, bestimmt, wie früher bereits ausführlich beschrieben^{2,3)}. Die Kinetik der Thermolyse von **1e** wurde anhand ihres Wärmeflusses gemessen (s. exp. Teil).

Da während der Thermolyse der schneller zerfallenden *meso*-Verbindungen keine Bildung der stabileren *DL*-Diastereomeren nachweisbar war – die GC-Nachweisgrenze lag bei ≤ 1% – scheidet der Käfig-Effekt¹⁸⁾ als Störfaktor der Kinetik aus. Obwohl die in Ampullen eingeschmolzenen Reaktionslösungen im untersuchten Temperaturbereich teilweise gasförmig, teilweise kondensiert vorlagen, ergaben sich dennoch statistisch be-

legt sehr gute lineare Auftragungen nach der Eyring-Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsparameter^{2,19)}. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 6.

Tab. 6. Kinetik und Thermolyse der Diastereomeren **1** Ar-CH(*t*C₄H₉)-CH(*t*C₄H₉)Ar

Verbindung	Ar	<i>n</i>	ΔT [°C]	Aktivierungsparameter $\pm \sigma$			$T_{t_{1/2}=1h}$ [°C]
				ΔG^* (300°C) [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^* [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^* [e. u.]	
<i>meso</i> - 1a ^{a)}	C ₆ H ₅	8 ³⁾	251–303	42.2	50.0 ± 0.2	13.7 ± 0.3	280
DL- 1a ^{a)}	C ₆ H ₅	5 ²⁾	274–329	45.1	48.6 ± 1.2	6.0 ± 2	313
<i>meso</i> - 1b ^{b)}	<i>p</i> - <i>t</i> C ₄ H ₉ C ₆ H ₄	6	252–314	42.3	47.5 ± 0.4	9.1 ± 0.7	281
DL- 1b ^{b)}	<i>p</i> - <i>t</i> C ₄ H ₉ C ₆ H ₄	6	284–350	45.5	52.3 ± 0.8	11.8 ± 1.4	317
<i>meso</i> - 1c ^{c)}	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	6	252–310	42.2	47.9 ± 0.3	10.0 ± 0.5	279
DL- 1c ^{c)}	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	6	271–335	44.0	49.7 ± 0.5	9.9 ± 0.8	300
<i>meso</i> - 1d ^{b)}	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	6	245–310	42.0	53.0 ± 0.3	19.1 ± 0.6	280
DL- 1d ^{d)}	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	6	275–340	44.9	52.2 ± 0.2	12.8 ± 0.3	309
<i>meso</i> - 1e	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	^{d)}	251–296	41.0	49.5 ± 1.0	14.8 ± 1.8	268
DL- 1e	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	^{d)}	256–299	41.2	48.9 ± 1.2	13.5 ± 3.0	269

a) In Tetralin. – b) In Xylol. – c) In 1-Methylnaphthalin + 10 Vol.-% Thiophenol. – d) Durch DSC-Methode ermittelt (s. exp. Teil) in Mesitylen/Thiophenol (8:2).

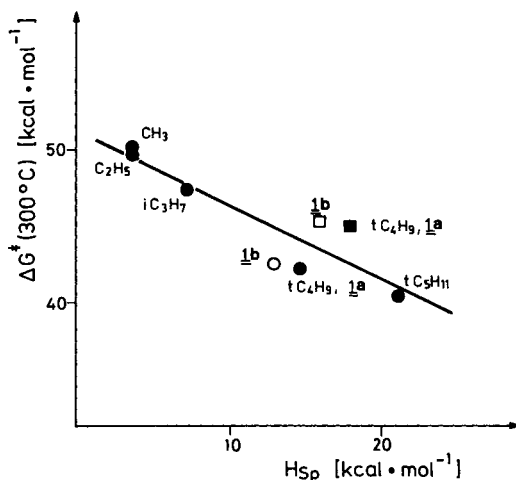


Abb. 6. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) und der berechneten Spannungsenthalpie H_{sp} (erweitertes MM2-Kraftfeld¹⁵⁾ von Diphenylethanen der C₁-C₁-Reihe C₆H₅RCH-CHRC₆H₅³⁾ (● *meso*, ■ DL) und **1b** (○ *meso*, □ DL); (bei **1b** wurde von H_{sp} zweimal H_{sp} von *tert*-Butylbenzol abgezogen)

Der in früheren Arbeiten¹⁻³⁾ aufgezeigte Zusammenhang der Thermolabilität [ΔG^* (300°C)] mit der Spannungsenthalpie (H_{sp}) des Ethans besteht auch für die Ethane **1**. Für die gesamte C₁-C₁-Reihe der Diphenylethane³⁾ ergibt sich wieder eine lineare Korrelation (Abb. 6) zwischen ΔG^* und den mit dem neuen Kraftfeld für Alkylbenzole¹⁵⁾ errechneten H_{sp} -Werten:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 51.4 (\pm 1.4) - 0.48 (\pm 0.11) H_{\text{sp}} [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Eingeschlossen in die Korrelation wurden die Diphenylethane *meso*- und DL-**1a** sowie die *p*-*tert*-butyl-substituierten Diastereomeren **1b**. Bei den letzteren wurde von der errechneten Gesamtspannungsenthalpie (Tab. 3) zweimal die Spannungsenthalpie von *tert*-Butylbenzol ($H_{\text{sp}} = 3.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁵⁾ abgezogen, weil sich dieser Spannungsanteil bei der Dissoziation nicht ändert. Die erhöhte Spannungsenthalpie in den 1-Mesitylneopentyl-Radikalen **2e** im Vergleich zu den Benzyl-Radikalen **2a** vermindert die Dissoziationsspannung²⁰⁾ der Diastereomeren **1e** so stark, daß **1e** nicht in die Beziehung aufgenommen werden konnte.

Aus dem Vergleich mit der entsprechenden Korrelation der rein aliphatisch substituierten C_1-C_1 -Kohlenwasserstoffe²⁰⁾ errechnet sich die Resonanzenergie sek. α -Phenylalkyl-Radikale zu $7.8 (\pm 1.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

In Tab. 6 erkennt man relativ starke Schwankungen der Aktivierungsentropie, die wegen des großen Temperaturbereichs und wegen der kleinen statistischen Fehler der Messungen als real betrachtet werden müssen. Für die Ergebnisse der Kinetik gilt also keine isentropische Beziehung²²⁾, andererseits aber eine isokinetiche Beziehung²³⁾, die eine vergleichende Diskussion der ΔG^\ddagger -Werte zulässig macht.

Zum Nachweis der isokinetiche Beziehung wurden die experimentell ermittelten $\log k(T)$ -Werte bei 270 und 310°C als sog. *Exner-Test*²⁴⁾ miteinander korreliert. Dabei ergab sich die gute Korrelation

$$\log k(270^\circ\text{C}) = 1.028 (\pm 0.041) \log k(310^\circ\text{C}) - 1.33 (\pm 0.13)$$

mit $r = 0.9954$

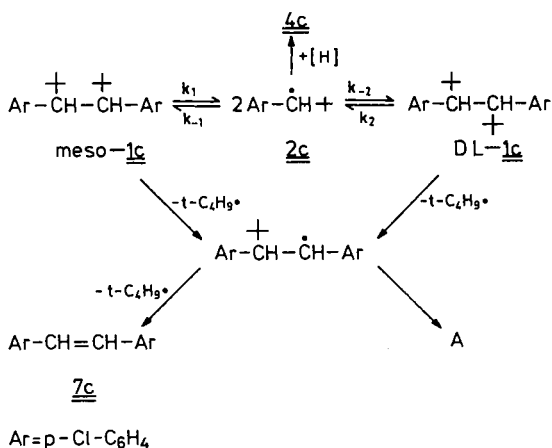
In der Reihe *meso*-**1a–d** zeigt die Konstanz von $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 42.4 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und von $k_1(300^\circ\text{C}) = 9.81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \pm 10\%$, daß *p*-Substituenten die thermische Labilität nicht nennenswert beeinflussen. In der DL-Reihe ist die Schwankung etwas größer ($\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 44.8 \pm 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $k_1(300^\circ\text{C}) = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \pm 50-80\%$), wofür vor allem die vergleichsweise hohe Zerfallsneigung der *p*-Cl-substituierten Verbindungen verantwortlich ist²⁵⁾. Da der Übergangszustand der Thermolyse von **1** den Radikalen **2** nahesteht²⁾, zeigt dies, daß Alkyl-, Chlor- und Methoxy-substitution in *p*-Stellung die thermodynamische Stabilität von Benzyl-Radikalen kaum beeinflussen²⁶⁾. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt der an sich angebrachte Vergleich der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger in der Reihe **1a–d** ($\Delta H^\ddagger(\textit{meso}) = 47.5-53.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in der Reihe *p*-CH₃O > H > *p*-Cl > *p*-tC₄H₉). Es ist denkbar, daß der etwas größere Substituenteneffekt in der DL-Reihe durch deren *gauche-1*-Konformation beeinflusst wird, in der eine direkte räumliche Wechselwirkung der *p*-Substituenten in den leicht versetzt angeordneten aromatischen Ringen möglich erscheint (s. u.). Die deutlich höhere Aktivierungsentropie der *meso*-Verbindungen von **1a** und **d** als der entsprechenden DL-Diastereomeren läßt sich zum Teil mit der niedrigeren Entropie (ca. 2–3 e. u.) der *meso*-Reihe infolge steilerer Minima der Potentialkurven der Rotation (s. Abb. 5) erklären und mit dem hierdurch verursachten größeren Entropiegewinn bei der Dissoziation.

Dieser Effekt wird aber allem Anschein nach von einem weiteren Einfluß der Struktur auf die Dissoziationentropie überlagert, der sich im Übergangszustand bemerkbar

macht und u. a. für die Absenkung von ΔS^* bei der Thermolyse von DL-1a auf 6 e. u. verantwortlich gemacht werden kann. Erleichtert nämlich die Struktur von 1 einen engen Kontakt der sich entwickelnden Benzyl-Radikale im Übergangszustand nach Art eines „Sandwich-Komplexes“, dann äußert sich dies in einer kleinen Aktivierungsentropie der Thermolyse. Der Übergangszustand besitzt dann eine kleinere Rotationsentropie wegen des kleineren Trägheitsmomentes und vor allem ein geringeres Maß an Rotationsfreiheit der Benzyl-Radikale gegeneinander. Aus der Vorzugskonformation der DL-Reihe mit ihren *gauche*-ständigen Arylringen bildet sich ein solcher aktivierter Komplex naturgemäß leichter, und er wird durch die „*anti*-ständigen“ α -*tert*-Butylgruppen nicht so stark aufgeweitet, wie dies bei der *meso*-Reihe durch die „*e*klptischen“ *tert*-Butylreste der Fall ist (s. u. Abb. 10). Die *p*-Substituenten können den aktivierten Komplex ebenfalls durch ihre sterische Abstoßung (*p*-*tert*-Butyl in 1b) oder Dipol-Dipol-Abstoßung (*p*-Cl in 1c) aufweiten. Deshalb prägt sich der entropiemindernde Effekt der Bildung eines engen aktivierten Komplexes besonders deutlich bei der Thermolyse von DL-1a aus.

Die bei dieser Diskussion implizierte Komplexbildungstendenz²⁷⁾ zwischen den Benzyl-Radikalen 2 wird u. a. durch die Resultate der Dimerisation von 2 (s. u.) belegt.

Die höhere (berechnete) Spannungsenthalpie (H_{sp} , 25 °C) für DL-1a und DL-1b im Vergleich zu den *meso*-Diastereomeren schlägt sich nicht in Differenzen der Aktivierungsenthalpien nieder. Ein Vergleich von ΔH^* -Werten, die bei ca. 300 °C bestimmt wurden, mit Spannungsenthalpien, die der Bezugstemperatur 25 °C entsprechen, ist natürlich auch nur bedingt^{1,28)} möglich. Als unabhängige kinetische Methode zur Bestimmung der Zerfallskonstanten zweier Diastereomere 1 und gleichzeitig der Gleichgewichtskonstanten $K = [DL]/[meso]$ bietet sich die kinetische Verfolgung der Äquilibration eines Diastereomeren zum thermodynamischen Diastereomeren-Gleichgewicht an²⁹⁾. Dies wurde am Beispiel von *meso*-1c versucht, indem reines *meso*-1c ohne Solvens definierte Zeiten im Thermostat auf 280 °C erhitzt und anschließend gaschromatographisch auf den Diastereomeregehalt an *meso*- und DL-1c analysiert wurde. Der Versuch wurde insgesamt über 20 Halbwertszeiten der thermischen Beständigkeit von



Dabei wird angenommen, daß bei der Bildung des 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentans (**4c**) sowohl *meso*-**1c** als auch DL-**1c** als H-Donor fungieren können und daß für die Bildung der Nebenprodukte **7c** und A vornehmlich *meso*-**1c** verantwortlich ist und nicht DL-**1c**. Diese Wahl wurde getroffen, weil bei Äquilibrierungsversuchen zwischen 260 und 320 °C unerwartet hohe Diastereomerenverhältnisse DL-**1c**/*meso*-**1c** von 28–74 gefunden wurden, die anzeigen, daß *meso*-**1c** schneller in Nebenreaktionen verbraucht wird als DL-**1c**.

Die errechneten Konzentrationskurven wurden mit Hilfe des Programmes KISS³¹⁾ den gemessenen Kurven aus Abb. 7 angepaßt, wobei $k_1^{280^\circ\text{C}}$ ($2.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) und $k_2^{280^\circ\text{C}}$ ($3.71 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) aus den Daten der Tab. 6 übernommen wurden und k_{-1} , k_{-2} , k_3 , k_4 und k_5 systematisch sinnvoll variiert wurden, bis die Differenzen zwischen den experimentell bestimmten Konzentrations-Zeitkurven von *meso*-**1c**, DL-**1c**, **4c** und (**7c** + A) und den berechneten Kurven unter 10% sanken. Abb. 7 zeigt den Vergleich, der mit folgenden optimalen Geschwindigkeitskonstanten für 280 °C erreicht wird:

$$\begin{aligned}k_{-1} &= 1.0 \pm 0.1 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{-2} &= 1.8 \pm 0.2 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_3 &= 65 \pm 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_4 &= 55 \pm 5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_5 &= 1.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Befriedigend ist, daß k_{-1} und k_{-2} die Grenzen der Diffusionskontrolle nicht ganz erreichen und daß ihr Verhältnis k_{-2}/k_{-1} der Stereoselektivität der Rekombination der 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentyl-Radikale (**2c**)⁵⁾ (s. auch unten) gerecht wird. k_5 entspricht der homolytischen Abspaltung eines *tert*-Butyl-Radikals aus *meso*-**1c** und ist 12mal kleiner als k_1 , die thermische Spaltung der zentralen C_e–C_e-Bindung in *meso*-**1c**. k_3 und k_4 sind wie erwartet von gleicher Größenordnung.

Mit diesem Satz von Geschwindigkeitskonstanten läßt sich die Gleichgewichtskonstante zwischen *meso*-**1c** und DL-**1c** bei 280 °C berechnen nach

$$K^{280^\circ\text{C}} = \frac{[\text{DL-1c}]_\infty}{[\text{meso-1c}]_\infty} = \frac{k_1 \cdot k_{-2}}{k_2 \cdot k_{-1}} = 10.2$$

Daraus folgt für den Unterschied der freien Energie der beiden Diastereomeren **1c** $\Delta G_0(280^\circ\text{C}) = 2.55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei das DL-Diastereomere das stabilere ist. Kombiniert man dieses Ergebnis mit den freien Aktivierungsenthalpien der Thermolyse der beiden Diastereomeren **1c** aus Tab. 6, so kann man (s. Abb. 8) – hohe Präzision aller Ergebnisse vorausgesetzt – auch die bevorzugte Dimerisation der 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentyl-Radikale **2** (X = *p*-Cl) zu den DL-Diastereomeren⁵⁾ verstehen, denn es ergibt sich ein Unterschied in $\Delta\Delta G^\ddagger$ der beiden Übergangszustände der Rekombination von $0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies wurde im folgenden durch das eingehende Studium der Rekombination der Radikale **2** geprüft.

4. Stereoselektivität der Dimerisation 1-substituierter Neopentyl-Radikale

In einer früheren Mitteilung⁵⁾ war gezeigt worden, daß 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentyl-Radikale (**2c**) stereoselektiv dimerisieren. Das bei 135.2 °C festgestellte Diastereome-

renverhältnis DL-**1c**: *meso*-**1c** = 1.66 entspricht einem Unterschied an freier Aktivierungsenergie der Rekombination $\Delta\Delta G^\ddagger(135.2^\circ\text{C}) = 0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die, allerdings für 280°C durchgeführte, Analyse in Abb. 8 kommt ebenfalls zu dem Schluß, daß ΔG^\ddagger der Rekombination der Radikale **2c** zu DL-**1c** kleiner ist als die zu *meso*-**1c**.

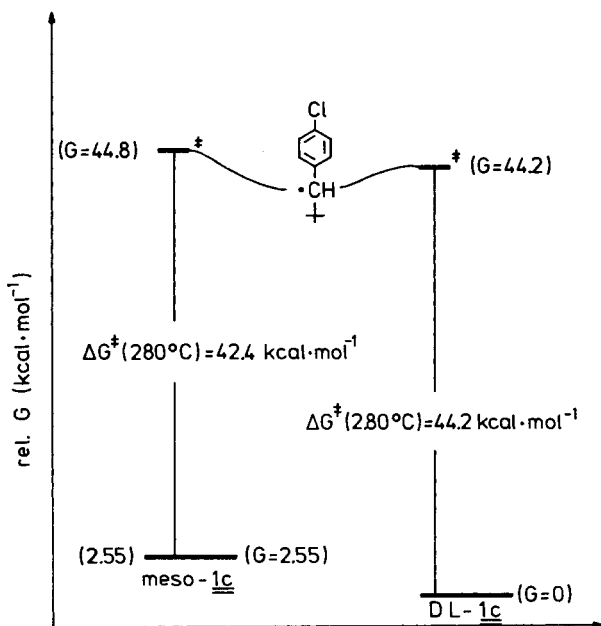
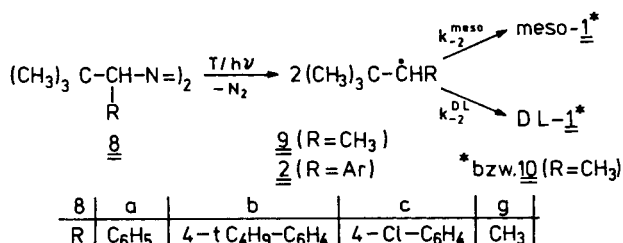


Abb. 8. Freie Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von **1c**

Die Frage der Selektivität der Rekombination einfacher Radikale des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}^\cdot$ zu DL- bzw. *meso*-Dimeren ist bisher kaum quantitativ untersucht worden. 1-Phenylethyl- und 1,2-Dimethyl-1-phenylpropyl-Radikale dimerisieren unselektiv zu einem 1:1-Gemisch der beiden Diastereomeren^{5,18c,32}. In beiden Fällen besitzen die diastereomeren Dimeren nach Kraftfeldrechnungen die gleiche Spannungsenthalpie³. Koch et al.^{29c} beschrieben jüngst die Stereoselektivität der Dimerisation ebenfalls sehr sperriger 3,5,5-Trimethyl-2-morpholinon-3-yl-Radikale zum stabileren DL-Dimeren und vermuten einen Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie der Dimeren und der Geschwindigkeit ihrer Bildung durch Radikalrekombination. Die vorhandenen Ergebnisse erlauben bisher keine Aussage, ob die für die Selektivität der Radikalrekombination verantwortliche Barriere in $\Delta G_{\text{rek}}^\ddagger$ enthalpischer oder entropischer Natur ist. Um bei der Bearbeitung dieser Frage Fortschritte zu erzielen, studierten wir den Einfluß der Temperatur auf die Stereoselektivität der Dimerisation der Radikale **2a**, **b**, **c** und **g** über einen möglichst großen Temperaturbereich. Wir erzeugten die Radikale hierzu aus den Azoverbindungen **8a**, **b**, **c** und **g**, deren Synthese im experimentellen Teil beschrieben ist, durch Thermolyse und Photolyse³³. Leider gelang es nicht, die Azoverbindungen **8d** und **e** darzustellen³⁴.



Zur Radikalerzeugung wurden 0.01 – 0.1 M Lösungen von **8** in *n*-Decan unter N₂ entweder über 10 Halbwertszeiten erhitzt oder in einem thermostatisierbaren Photoreaktor mit Licht der Wellenlänge 350 nm bis zum vollständigen Umsatz (UV-Kontrolle) photolytisiert. Die Ausbeuten an **1** und die Diastereomerenverhältnisse wurden durch GC, bei **1g** durch Kapillar-GC bestimmt. Durch Blindversuche versicherten wir uns, daß die Diastereomerenverhältnisse unabhängig von der Thermolyse oder Photolyse-dauer³⁵⁾ waren, d. h. die Diastereomeren **1a – c** waren unter den Bedingungen der Reaktion stabil. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden keine α -*p*- oder α -*o*-Kopplungsprodukte gefunden, wie sie bei **2a** denkbar wären (vgl. Lit.³⁶⁾). Die Ergebnisse der über einen Temperaturbereich von 155 °C ausgedehnten Versuche finden sich in Tab. 7 und als Auftragung nach Eyring in Abb. 9. Der große überstrichene Temperaturbereich ermöglicht auch noch kleine Effekte in $\Delta\Delta H^*$ und $\Delta\Delta S^*$ sicher zu erfassen.

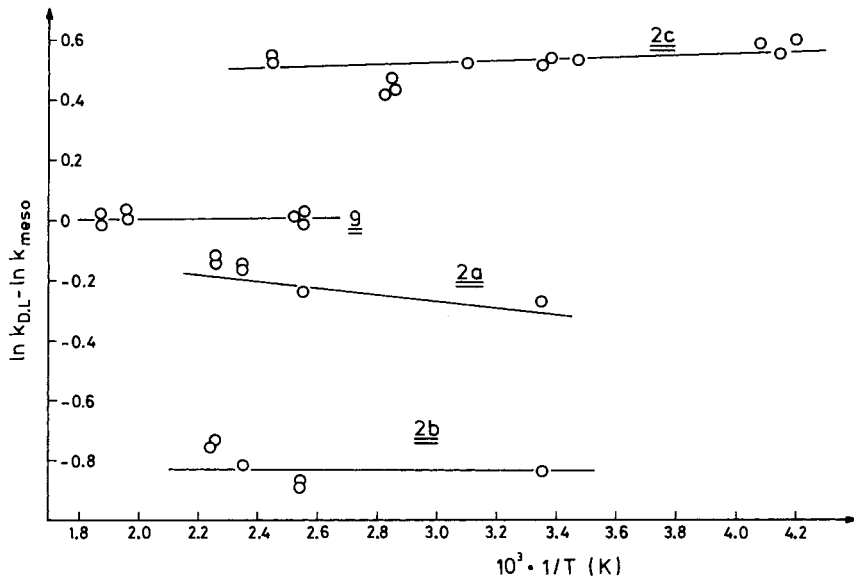


Abb. 9. Zusammenhang zwischen der Diastereoselektivität ($\ln k_{\text{DL}} - \ln k_{\text{meso}}$) der Rekombination der Radikale **2a – c** und **9** und der Temperatur ($1/K$)

Tab. 7. Stereoselektivität der Rekombination der Radikale $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\dot{\text{C}}\text{HR 2}$ bzw. **9** zu den Diastereomeren *meso*-**1** und DL-**1** bzw. **10**

R	T [°C]	Solvens	[DL- 1] ^{a)} Ausb. b)		c) Aktivierungsdaten (DL- <i>meso</i>)	
			[<i>meso</i> - 1]	[%]		
2a ^{e)} C ₆ H ₅	170.0	<i>n</i> -Nonan	0.87	78	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (100°C) =	-0.15 kcal · mol ⁻¹
	170.0	<i>n</i> -Nonan	0.88		$\Delta\Delta H^\ddagger$	= -0.25 kcal · mol ⁻¹
	152.2	<i>n</i> -Nonan	0.85	83	$\Delta\Delta S^\ddagger$	= 0.27 e. u.
	152.2	<i>n</i> -Nonan	0.86			
	120.0	<i>n</i> -Nonan	0.79			
	25	<i>n</i> -Nonan	0.76	82		
2b ^{e)} <i>p</i> -tC ₄ H ₉ C ₆ H ₄	173.5	<i>n</i> -Nonan	0.47	97	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (100°C) =	-0.61 kcal · mol ⁻¹
	170.0	d)	0.48		$\Delta\Delta H^\ddagger$	= 0.05 kcal · mol ⁻¹
	152.0	<i>n</i> -Nonan	0.44	95	$\Delta\Delta S^\ddagger$	= -1.66 e. u.
	120.0	<i>n</i> -Nonan	0.42	95		
	120.0	<i>n</i> -Nonan	0.41			
	25	<i>n</i> -Nonan	0.43	70		
2c <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	135.2	<i>n</i> -Decan	1.60	98	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (100°C) =	-0.35 kcal · mol ⁻¹
	135.2	<i>n</i> -Decan	1.68	98	$\Delta\Delta H^\ddagger$	= -0.12 kcal · mol ⁻¹
	135.2	<i>n</i> -Decan	1.70		$\Delta\Delta S^\ddagger$	= 0.61 e. u.
	81.0	<i>n</i> -Decan	1.53			
	79.5	<i>n</i> -Decan	1.50			
	79.5	<i>n</i> -Decan	1.52	64		
	77.5	<i>n</i> -Decan	1.59			
	76.2	<i>n</i> -Decan	1.54	59		
	48.7	<i>n</i> -Decan	1.65			
	25.0	d)	1.65			
	22.0	<i>n</i> -Decan	1.69	61		
	15.0	d)	1.68			
	-28.0	<i>n</i> -Hexan	1.77	56		
-32.0	<i>n</i> -Hexan	1.71	58			
-40.1	<i>n</i> -Hexan	1.80				
9 CH ₃	260.3	<i>n</i> -Dodecan	1.01		$\Delta\Delta G^\ddagger$ (100°C) =	0 kcal · mol ⁻¹
	260.3	<i>n</i> -Dodecan	0.98	6	$\Delta\Delta H^\ddagger$	= 0 kcal · mol ⁻¹
	236.0	<i>n</i> -Dodecan	0.99		$\Delta\Delta S^\ddagger$	= 0 e. u.
	236.0	<i>n</i> -Decan	1.02			
	122.3	<i>n</i> -Hexadecan	1.00	4		
	118.7	<i>n</i> -Dodecan	0.99	4		
118.7	<i>n</i> -Hexadecan	1.02	4			

^{a)} Das Produktverhältnis der Diastereomeren wurde direkt aus dem Verhältnis der Peakflächen im GC bestimmt. - ^{b)} Ausbeute der Summe der Diastereomeren **1** mit innerem Standard bestimmt. - ^{c)} Unterschied der Aktivierungsparameter der Rekombination zu den Dimeren DL-**1** - *meso*-**1**. - ^{d)} $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH/Pinacol}$ (1:2). - ^{e)} Meßwerte aus der Diplomarbeit A. Peyman, Univ. Freiburg, 1983.

Wichtig ist die Feststellung, daß der Einfluß der Temperatur auf die Stereoselektivität der Rekombination nicht auf einen Viskositätseffekt zurückgeführt werden kann. Sowohl die Variation der Kettenlänge des verwendeten *n*-Alkan-Solvens als auch der Übergang zu dem extrem viskosen Solvensgemisch *tert*-Butylalkohol/Pinacol (1:2), das bei den Arbeiten von Schuh und Fischer einen besonders starken Effekt hatte⁶⁾, zeigte keinen Einfluß auf die gemessene Stereoselektivität.

An den Resultaten fällt besonders auf, daß die Rekombination des rein aliphatischen 1,2,2-Trimethylpropyl-Radikals (**9**) im Gegensatz zu **2a–c** nicht stereoselektiv verläuft – die geringe Ausbeute der Rekombination ist durch die begleitende Disproportionierung verursacht – obwohl die Dimeren *meso*-**9** und DL-**9** sich sowohl in der Spannungsenthalpie ($H_{sp}(\textit{meso}) - H_{sp}(\textit{DL}) = 7.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)²⁰⁾ als auch in den Aktivierungsparametern der Thermolyse ($\Delta G^\ddagger(\textit{DL}) - \Delta G^\ddagger(\textit{meso}) = 4.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger(\textit{DL}) - \Delta H^\ddagger(\textit{meso}) = 6.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger(\textit{DL}) - \Delta S^\ddagger(\textit{meso}) = 4 \text{ e. u.}$)²⁰⁾ besonders stark unterscheiden. Dies spricht dafür, daß die Stereoselektivität der Rekombination der 1-Arylneopentyl-Radikale **2a**, **b** und **c** dadurch verursacht ist, daß sich primär produktkontrollierende, aromatische Radikalkomplexe bilden²⁷⁾.

Komplexe von Benzyl-Radikalen gelten schon länger^{27a)} als mögliche Zwischenstufen bei der Dimerisation, ließen sich jedoch selten (vgl. Lit.^{27b)} und ³⁶⁾ explizit nachweisen. Für die Existenz eines Zwischenkomplexes sprechen die kombinierten Reaktivitätsdaten für die Bildung von **1b** aus **2b** sowie die Thermolyse von **1b** zu **2b**. Die entropisch bevorzugte Bildung von *meso*-**1b** ($\Delta S^\ddagger(\textit{DL}) - \Delta S^\ddagger(\textit{meso}) = -1.7 \text{ e. u.}$; s. Tab. 7) und die höhere Aktivierungsentropie der Thermolyse von DL-**1b** ($\Delta S^\ddagger(\textit{DL}) - \Delta S^\ddagger(\textit{meso}) = 3 \text{ e. u.}$; s. Tab. 6) wären nur dann mit *einem* Elementarschritt bei beiden Prozessen vereinbar, wenn DL-**1b** eine um 5 e. u. niedrigere Entropie besäße als die *meso*-Verbindung. Ein so großer Unterschied widerspricht jedoch allen Erfahrungen (s. Diskussion Kap. 1 und Abb. 5), wonach die DL-Form eher eine etwas höhere Entropie besitzt als die *meso*-Form. Damit werden die Resultate nur verständlich, wenn man davon ausgeht, daß der Dimerisation die Bildung von Komplexen vorangeht, wie es Abb. 10 nahelegt.

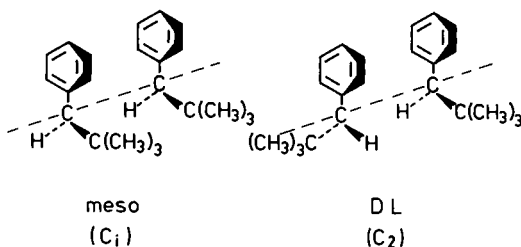


Abb. 10. Diastereomere Radikalkomplexe

Wichtig ist, daß durch Entropiekontrolle nicht das DL-Diastereomere bevorzugt entsteht, das nach Abschnitt 2 die höhere Entropie besitzt, sondern die *meso*-Verbindung mit dem labileren und stärker aufgeweiteten Radikalkomplex, d. h. dem aus entropischen Gründen bevorzugten Komplex.

Ein etwas anderes Bild bietet die Dimerisation der elektronegativ substituierten und daher ein Dipolmoment besitzenden 1-(*p*-Chlorphenyl)neopentyl-Radikale (**2c**). Es herrscht eine Entropiekontrolle, die bevorzugt zum instabileren DL-**1c** führt. Vermutlich besitzt der DL-Komplex nun eine andere, durch Dipolkräfte aufgeweitete Struktur mit höherem Entropieinhalt.

Eine quantitative Diskussion der erhaltenen Selektivitätsdaten kann mit den Resultaten von Modellrechnungen an den Stoßkomplexen der Radikale **2** nach dem Kraftfeldverfahren geführt werden. Hierüber wird gesondert berichtet werden.

Die präzisen Messungen der Stereoselektivität mit der beschriebenen Methodik ermöglichen demnach den Nachweis der für die Stereoselektivität verantwortlichen Unterschiede in den Aktivierungsparametern und vermitteln damit einen tieferen Einblick in die Reaktivität freier Radikale. Mit diesen neuen Erkenntnissen gewinnt die Frage nach der Ursache der besonders hohen Dimerisierungstendenz von „capto-dativ“ substituierten Benzyl-Radikalen eine besondere Aktualität. Benzyl-Radikale mit polaren Substituenten in α -Position sollten nämlich besonders stark zur Komplexbildung neigen. Damit würde sich das von *Viehe*³⁷⁾ für die hohe Dimerisierungstendenz capto-dativer Radikale aufgestellte Postulat einer besonders hohen Resonanzstabilisierung dieser Radikale erübrigen. Arbeiten zur Klärung dieser Frage werden z. Zt. durchgeführt³⁸⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. *D. Hunkler* für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und Herrn Dr. *J. Wörth* für die massenspektroskopischen Messungen. Dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* gilt unser Dank für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit, Herrn Prof. *B. A. Gottwald* für die Bereitstellung des Rechenprogramms KISS³¹⁾ und für die Einführung in dessen Bedienung.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt. IR-Spektrometer 421, Perkin-Elmer und IR 5 A, Beckman; ¹H-NMR-Spektrometer Varian EM 360 und EM 390, Bruker-WM 250 und HX 360; ¹³C-NMR-Spektrometer Bruker WB 80, WM 250 und HX 360; UV-Spektrometer Zeiss DMR 21 und PMQ III; Massenspektrometer Varian MAT CH-4 und SM 1-B. – Gaschromatographie (GC): Fraktometer F 20 B, F 22 und SIGMA 3 B der Fa. Perkin-Elmer mit FID und elektronischen Integratoren Autolab oder Minigrator (Spectra Physics). – Für die Thermolysen wurde der Ultrathermostat NB-315 der Fa. Lauda mit elektronischen Reglern R 10, R 20 und R 30 sowie ein mit einer Zinnschmelze gefüllter Thermostat ebenfalls mit elektronischer Temperaturregelung verwendet.

1. Präparative Arbeiten

a) Synthese der 3,4-Diaryl-2,2,5,5-tetramethylhexane **1**

Unsubstituiertes *meso*- und DL-**1a** wurden bereits früher beschrieben³⁾.

3,4-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*- und DL-**1b**)

1-(4-tert-Butylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon: 158 g (0.80 mol) 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid in 300 ml Ether wurden unter kräftigem Rühren mit 1.0 mol CuCl³⁹⁾ und anschließend bei – 50°C unter N₂ mit einer Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid in absol. Ether, die aus 93.0 g (1.0 mol) *tert*-Butylchlorid bereitet worden war, versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührte man 20 h. Zur Aufarbeitung wurde in eine eiskalte wäßrige Ammoniumchloridlösung gegossen, die Etherschicht abgetrennt, die wäßrige Phase nachextrahiert, die Etherlösung neutral gewaschen, das Solvens abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 57 g (32%), Sdp. 80–82°C/0.08 Torr, durchkristallisierendes farbloses Öl; Schmp. 31–32°C (Lit.⁴⁰⁾ 31–34°C).

1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanol (**3b**) wurde durch Reduktion von 39.2 g (0.18 mol) 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon mit 8.0 g (0.22 mol) LiAlH₄ in 900 ml absol. Ether durch übliche Aufarbeitung⁴¹) erhalten und aus 50 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 37.0 g (93%), Schmp. 82–83 °C (Lit.⁴²) 81 °C). – IR (CCl₄): 3600 (scharf) und 3450 (breit), 1390, 1360 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.87 (s, C(CH₃)₃), 1.30 (s, ArC(CH₃)₃), 1.48 (s, OH), 4.29 (ArCH), 7.19 (s, Ar-H).

meso-**1b** und DL-**1b**⁹⁾: 33.5 g (0.15 mol) **3b** wurden bei 0 °C zu 45.5 g (0.23 mol) 40proz. HBr in Eisessig getropft. Nach 3 h Rühren wurden 25.5 g (0.39 mol) Zinkstaub spatelweise bei 0 °C zugegeben. Bei den ersten Portionen schäumte die Mischung heftig, später ließ die Reaktion nach. Nach 25 h Rühren bei Raumtemp. wurde Eiswasser zugegeben und mit Petrolether (30–50 °C)/Toluol (1:1) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und durch GC (2 m, SE 30, 1%) analysiert (*meso*-**1b**: DL-**1b** = 1.5:1). Nach Einengen der Lösung fiel die *meso*-Form aus. Sie wurde abgesaugt und umkristallisiert, die Mutterlauge wurde erneut eingengt. Hierdurch wurde die *meso*-Form weitgehend abgetrennt und dann aus 2 l Ethanol umkristallisiert.

meso-**1b**: Ausb. 5.0 g (16%), Schmp. 259–260 °C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 127.5; ³J(H,H) = 11.5 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 75 °C): *m/e* = 406 (M⁺, 1%), 350 (7), 279 (20), 280 (5), 294 (6), 293 (21), 292 (3), 277 (6), 237 (5), 223 (5), 204 (6), 203 (30), 175 (9), 161 (4), 159 (4), 147 (14), 131 (3), 119 (4), 91 (5), 69 (5), 58 (6), 57 (100). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 220 °C): R_t = 16.0 min, Reinheit 99%.

C₃₀H₄₆ (406.7) Ber. C 88.60 H 11.40 Gef. C 88.43 H 11.21

Bei 65–76 °C/0.15 Torr wurden 3.4 g eines 40:60-Gemisches aus 1-*tert*-Butyl-4-(2,2-dimethylpropyl)benzol (**4b**) und dem Acetylderivat des eingesetzten Alkohols³⁴) abdestilliert. Der Rückstand wurde über Kieselgel mit Petrolether/Essigester (9:1) chromatographiert und das DL-Isomere aus den ersten Fraktionen isoliert.

DL-**1b**: Ausb. 2.8 g (9.2%), Schmp. 99–100 °C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 123; ³J(H,H) = 0 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 50 °C): *m/e* = 406 (M⁺, 1%), 350 (5), 349 (4), 293 (9), 279 (7), 277 (5), 205 (7), 204 (18), 203 (100), 175 (3), 173 (3), 163 (23), 161 (7), 147 (12), 91 (3), 69 (3), 57 (34). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 220 °C): R_t = 10.5 min, Reinheit 99%.

C₃₀H₄₆ (406.7) Ber. C 88.60 H 11.40 Gef. C 88.30 H 11.14

3,4-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*- und DL-**1c**): 1-(4-Chlorphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanol (**3c**) wurde aus 4-Chlorbenzaldehyd und *tert*-Butylmagnesiumchlorid⁴¹) mit 60% Ausb. in über 98proz. Reinheit dargestellt. Sdp. 94–96 °C/0.5 Torr (Lit.⁴²) 121 °C/5 Torr). Die Umsetzung mit HBr in Eisessig nach Klages⁹⁾ wurde wie oben für **1b** beschrieben durchgeführt. Durch GC wurde im Rohprodukt das Verhältnis *meso*-**1c**: DL-**1c** = 2.2:1 festgestellt. Die *meso*-Form kristallisierte aus dem öligen Reaktionsprodukt nach Zugabe von Ethanol aus und wurde aus diesem Solvens zweimal umkristallisiert.

meso-**1c**: Ausb. 2.3 g (13%), Schmp. 203–204 °C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten der Methinprotonen wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 127.5; ³J(H,H) = 11.7 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 75 °C): *m/e* = 362 (M⁺, < 1%), 308 (5), 306 (7), 252 (3), 250 (6), 248 (4), 237 (13), 235 (9), 183 (6), 181 (18), 178 (6), 153 (4), 139 (6), 127 (5), 125 (13), 58 (7), 57 (100). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 190 °C): R_t = 11.7 min, Reinheit 99%.

C₂₂H₂₈Cl₂ (363.4) Ber. C 72.72 H 7.77 Cl 19.51 Gef. C 72.75 H 7.60 Cl 20.15

Aus dem Rückstand wurde 1-Chlor-4-(2,2-dimethylpropyl)benzol (**4c**) im Kugelrohr destilliert (120°C/20 Torr), Ausb. 2.1 g (12%). Aus dem zähen öligen Rückstand der Destillation isolierte man das DL-Diastereomere durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Petrolether/Essigester (9:1). Es wurde aus Petrolether umkristallisiert.

DL-**1c**: Ausb. 1.1 g (6.1%), Schmp. 97–98°C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten der Methinprotonen wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 123.5; ³J(H,H) = 0 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 35°C): *m/e* = 362 (M⁺, < 1%), 308 (5), 306 (3), 237 (5), 235 (3), 203 (7), 183 (21), 182 (7), 181 (55), 178 (5), 141 (7), 139 (21), 127 (11), 126 (3), 125 (30), 103 (3), 69 (10), 58 (5), 57 (100). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 190°C): R_t = 8.1 min, Reinheit 99%.

C₂₂H₂₈Cl₂ (363.4) Ber. C 72.72 H 7.77 Cl 19.51 Gef. C 73.09 H 7.91 Cl 19.68

3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*- und DL-**1d**): 1-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanol (**3d**) wurde aus 4-Methoxybenzaldehyd und *tert*-Butylmagnesiumchlorid⁴¹) mit 67% Ausb. erhalten. Schmp. 40–41°C (Lit.⁴²) 41–42°C); die Umsetzung zu **1d** wurde wie oben für **1b** beschrieben nach Klages⁹) mit 30proz. HBr in Eisessig und Zinkstaub vorgenommen. Das Rohprodukt bestand nach GC aus 40% *meso*-**1d**, 25% DL-**1d** und 35% **4d**. *meso*-**1d** kristallisierte wie üblich durch Fraktionierung aus dem Reaktionsrückstand zuerst aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert.

meso-**1d**: Ausb. 5.3 g (15%), Schmp. 167–167.5°C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten der Methinprotonen wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 126.4; ³J(H,H) = 11.8 ± 0.3 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 90°C): *m/e* = 354 (M⁺, 2%), 242 (3), 241 (17), 240 (4), 227 (5), 226 (5), 178 (14), 177 (100), 135 (16), 121 (34), 57 (35). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 230°C): R_t = 15.0 min, Reinheit 99%.

C₂₄H₃₄O₂ (354.5) Ber. C 81.31 H 9.67 Gef. C 81.15 H 9.51

Aus der Mutterlauge wurde 1-(2,2-Dimethylpropyl)-4-methoxybenzol (**4d**) abdestilliert. Ausb. 3.5 g (20%), Sdp. 51–52°C/0.5 Torr (Lit.⁴³) 49–50°C/0.30 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.87 (s, CH₃), 2.38 (s, CH₂Ar), 3.69 (s, OCH₃), 6.6–7.0 (m, ArH). – GC (SE 30, 15%, 4 m; 150°C): R_t = 7.0 min, Reinheit 95%. Aus dem Rückstand wurde an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (9:1) chromatographisch das DL-Isomere isoliert. Es wurde aus Petrolether umkristallisiert.

DL-**1d**: Ausb. 2.7 g (7.6%), Schmp. 73–74°C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten der Methinprotonen wurden aus den ¹³C-Satelliten bestimmt: ¹J(C,H) = 122.7; ³J(H,H) = 0 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 45°C): *m/e* = 354 (M⁺, 2%), 242 (3), 241 (17), 240 (4), 227 (5), 226 (5), 178 (14), 177 (100), 135 (16), 121 (34), 57 (25). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 220°C): R_t = 11.5 min, Reinheit 99%.

C₂₄H₃₄O₂ (354.5) Ber. C 81.31 H 9.67 Gef. C 81.15 H 9.53

2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)hexan (*meso*- und DL-**1e**)

2,2-Dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1-propanol (**3e**): Das Grignard-Reagens aus 12.2 g (0.50 mol) Mg-Spänen und 100 g (0.50 mol) Brommesitylen in 380 ml Ether wurde bei 0°C unter N₂ mit 51.2 g (0.28 mol) wasserfreiem CdCl₂ versetzt. Nach Entfernen des Eisbades erwärmte sich die gelbe Lösung bis zum Sieden des Ethers, von dem nach 1 h Kochen unter Rückfluß etwa 200 ml abdestilliert und durch Toluol ersetzt wurden. Zur siedenden Lösung wurden dann innerhalb 20 min 52.6 g (0.43 mol) Pivaloylchlorid getropft, wobei Farbumschlag von gelb nach weiß eintrat. Nach 1.5 h Kochen und 15 h Rühren bei 25°C wurde die Reaktionslösung langsam auf ein Gemisch von 4 N H₂SO₄ und Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige mehrfach mit Ether extrahiert, und die vereinigten Etherextrakte wurden mit Natriumhydrogen-

carbonat und Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde destilliert. Ausb. 23.59 g (26%), Sdp. 110–115°C/15 Torr (Lit.⁴⁴) 141–143°C/22 Torr). Ein in allen Eigenschaften identisches Präparat wurde durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Pivaloylchlorid und Mesitylen mit AlCl_3 in 1,2-Dichlorethan unter Kühlung^{44,45} erhalten. Das Keton wurde wie oben bei **3b** beschrieben mit LiAlH_4 mit 72% Ausb. zum Alkohol reduziert. Sdp. 135–136°C/2 Torr, Schmp. 31°C (Lit.⁴⁶) Sdp. 145–147°C/10 Torr, Schmp. 35–36°C).

meso-**1e** und *DL*-**1e**: Zur Dimerisation nach Klages⁹) wurden 4.1 g (20 mmol) **3e**, in 10 ml Ether gelöst, zu 8.5 g (42 mmol) 40proz. HBr in Eisessig getropft. Anschließend wurde mit 3.0 g (0.046 mol) Zinkstaub versetzt. Nach 20 h wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Verhältnis *meso*-**1e**:*DL*-**1e** im Rohprodukt war nach GC 2:1. Die *meso*-Verbindung wurde fraktioniert auskristallisiert und schließlich aus Ethanol umgelöst.

meso-**1e**: Ausb. 360 mg (9.5%), Schmp. 250–251°C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten der Methinprotonen wurden aus den ¹³C-Satelliten ermittelt: ¹J(C,H) = 124; ³J(H,H) = 12.0 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 50°C): *m/e* = 378 (M⁺, 0.5%), 321 (7.6), 266 (13.0), 265 (59.0), 234 (3.8), 189 (8.7), 159 (3.9), 147 (6.8), 145 (14.1), 143 (4.9), 134 (3.7), 133 (32.6), 131 (3.5), 129 (5.3), 128 (4.9), 119 (5.4), 115 (4.8), 109 (3.1), 105 (4.8), 91 (6.6), 77 (3.5), 69 (7.6), 38 (4.4), 57 (100), 55 (3.1), 43 (3.7), 41 (26.5). – MS (70 eV, 110°C): *m/e* = 378 (M⁺, 0.5%), 322 (6.1), 321 (14.4), 266 (22.9), 265 (100), 263 (3.8), 234 (4.4), 189 (6.0), 159 (3.5), 147 (3.7), 145 (13.7), 143 (3.9), 133 (19.9), 129 (3.9), 128 (3.1), 119 (4.3), 91 (3.2), 69 (3.6), 58 (3.7), 57 (82.4), 41 (14.4). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 210°C): *R*_t = 10.4 min, Reinheit 99%.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}$ (378.6) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.70 H 11.16

Aus der gelben, öligen Mutterlauge wurde 1-(2,2-Dimethylpropyl)-2,4,6-trimethylbenzol (**4e**) im Kugelrohr abdestilliert (220°C/1.5 Torr). – ¹H-NMR (CCl_4/TMS): δ = 0.92 (s, CH_3), 2.14 (s, *p*- CH_3), 2.21 (s, *o*- CH_3), 2.54 (s, CH_2), 6.61 (s, ArH).

Die Substanz enthielt etwa 15% (GC) Essigsäure-2,2-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)propylester als Verunreinigung, der anhand eines IR-Spektrums identifiziert wurde: IR (Film): 1740 (CO), 1240 cm^{-1} (Acetyl-OR).

Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Petrolether/Essigester (9:1) chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen wurde das *DL*-Isomere isoliert, das aus Ethanol umkristallisiert wurde.

DL-**1e**: Ausb. 170 mg (4.5%), Schmp. 107–108°C. – ¹H-NMR: s. Tab. 2; die Kopplungskonstanten, die aus den ¹³C-Satelliten bestimmt wurden, lauten: ¹J(C,H) = 123; ³J(H,H) = 4.5 Hz. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV, 50°C): *m/e* = 378 (M⁺, 0.5%), 322 (3.4), 321 (9.0), 266 (14.9), 265 (67.5), 234 (4.8), 189 (10.1), 159 (4.1), 147 (8.8), 146 (16.5), 143 (5.2), 134 (4.5), 133 (40.1), 131 (3.6), 130 (3.0), 129 (5.1), 128 (5.1), 119 (5.8), 117 (4.1), 115 (5.6), 105 (4.9), 91 (7.1), 77 (3.0), 69 (9.4), 58 (4.4), 57 (100), 55 (3.0), 43 (3.1), 41 (27.5). – MS (70 eV, 70°C): *m/e* = 378 (M⁺, 0.5%), 322 (6.0), 321 (15.8), 266 (22.3), 265 (100), 263 (3.6), 234 (3.5), 189 (16.6), 159 (3.6), 147 (7.7), 145 (12.8), 143 (3.8), 134 (4.1), 133 (35.1), 129 (3.1), 119 (4.5), 69 (7.3), 58 (3.6), 57 (80.7), 41 (15.7). – GC (SE 30, 1%, 2 m; 210°C): *R*_t = 7.4 min, Reinheit 98%.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}$ (378.6) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.43 H 10.99

b) Vergleichsproben für die Produktanalysen

(2,2-Dimethylpropyl)benzol (Neopentylbenzol, **4a**) und 1-Chlor-4-(2,2-dimethylpropyl)benzol (4-Chlorneopentylbenzol, **4c**) wurden nach Lit.⁴⁷) aus den entsprechenden Benzylchloriden mit *tert*-Butyllithium oder *tert*-Butylmagnesiumchlorid dargestellt. 4,4'-Dichlorstilben (**7c**) wurde aus 4-Chlorbenzaldehyd und 4-Chlorbenzylmagnesiumchlorid nach anschließender Hydrolyse durch säurekatalysierte Wasserabspaltung nach Lit.⁴⁸) bereitet.

c) Azoverbindungen 8

Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)diazen (8a): 26.8 g (0.16 mol) Pivalophenon⁴⁹⁾, dargestellt nach der Dubois-Methode³⁹⁾ (s. o.), wurden mit 4.0 g 100proz. Hydrazinhydrat in 40 ml Ethanol und 4 ml Eisessig 48 h unter Rückfluß gekocht, bis alles Keton umgesetzt war (GC-Kontrolle). Beim Abkühlen und Einengen des Solvens fiel das Ketazin kristallin an. Ausb. 16 g (63%), Schmp. 81 °C (Lit.⁵⁰⁾ 79 °C). 5.0 g (16 mmol) des Ketazins wurden in einem abgedunkelten Reaktionskolben in 200 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst. 1.5 ml Cl₂, die in eine kalibrierte Kühlfalle nach Trocknen mit konz. Schwefelsäure kondensiert worden waren, wurden anschließend bei -70 °C in die Ketazinslösung kondensiert. Es wurde 3 h bei -70 °C und 5 h bei -40 °C gerührt und überschüssiges Solvens unter N₂ i. Vak. abgezogen. Der gelbliche Rückstand wurde bei Raumtemp. in *n*-Hexan gelöst und durch Abkühlen auf -70 °C kristallin ausgefällt. Ausb.: 2.84 g (44%) Bis(1-chlor-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)diazen, Schmp. 120 °C (Zers.) (Lit.⁵⁰⁾ 122 °C). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit den Lit.-Angaben überein.

1.17 g (3.0 mmol) der Chlorazoverbindung in 50 ml absol. Ether wurden in 15 min bei 0 °C zu 0.15 g (3.9 mmol) LiAlH₄ in 20 ml absol., von LiAlH₄ abdestilliertem Ether unter kräftigem Rühren getropft⁵¹⁾. Nach langsamem Erwärmen wurde 1 h unter Rückfluß gekocht und mit einer eiskalten gesättigten Lösung von KNa-Tartrat hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingengt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Kristallisation aus CCl₄ isolierte man 0.51 g (53%) **8a** mit Schmp. 154.5–155 °C (Lit.⁵¹⁾ 155.5–156 °C). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (9.6%), 147 (78.0), 117 (9.3), 115 (5.4), 106 (7.7), 105 (77.9), 92 (8.5), 91 (100), 77 (9.8), 69 (20.3), 57 (10.4).

C₂₂H₃₀N₂ (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69 Gef. C 81.95 H 9.11 N 8.69

Bis[1-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylpropyl]diazen (8b): 4-tert-Butylpivalophenonazin wurde analog der unsubstituierten Verbindung aus 4-tert-Butylpivalophenon (s. o.) durch 15 h Kochen mit Hydrazin und Eisessig mit 84% Ausb. dargestellt. Schmp. 156–158 °C (Lit.⁵²⁾ 159–161 °C). – Aus 4.33 g (10.0 mmol) des Azins wurden wie oben für die unsubstituierte Verbindung beschrieben, 2.78 g (55%) Bis[1-chlor-1-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylpropyl]diazen mit Schmp. 130 °C (Zers.) (aus *n*-Hexan bei -70 °C) erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.00 (s, CH₃), 1.30 (s, ArC(CH₃)₃), 7.15–7.40 (m, *o*-ArH), 7.55–7.75 (m, *m*-ArH).

C₃₀H₄₄Cl₂N₂ (503.6) Ber. C 71.55 H 8.81 N 5.56 Gef. C 70.74 H 8.94 N 5.50

2.01 g (4.0 mmol) der Chlorazoverbindung wurden wie oben für die unsubstituierte Verbindung beschrieben mit LiAlH₄ zu **8b** reduziert⁵¹⁾, das aus *n*-Hexan umkristallisiert wurde. Ausb. 0.86 g (49%), Schmp. 169–170 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/CCl₄ 2:1/TMS): δ = 0.78 (s, CH₃), 0.99 (s, ArC(CH₃)₃), 4.04 (s, CH), 7.05–7.3 (m, *o*-ArH), 7.6–7.9 (m, *m*-ArH). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CCl₄/TMS) (Bezeichnungen analog Tab. 2, zusätzlich: Ar – C_d – C_e): δ = 27.26 (q, C_e), 31.29 (q, C_c), 34.20 (s, C_b), 35.13 (s, C_d), 90.08 (d, C_a), 123.95 (d, C_o), 128.67 (d, C_m), 136.58 (s, C_i), 148.70 (s, C_p). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 361 nm (1.34). – MS (70 eV): *m/e* = 204 (16.5%), 203 (100), 173 (4.5), 163 (3.9), 162 (3.2), 161 (21.8), 147 (30.9), 131 (4.2), 105 (3.9), 91 (6.4), 69 (15.6), 57 (68.2), 55 (5.2), 43 (4.5), 42 (4.2), 41 (19.0).

C₃₀H₄₆N₂ (434.7) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.45 Gef. C 82.80 H 10.23 N 6.00

Bis[1-(4-chlorphenyl)-2,2-dimethylpropyl]diazen (8c): 4-Chlorpivalophenonazin wurde, wie für die unsubstituierte Verbindung beschrieben, mit 82% Ausbeute dargestellt, Schmp. 142–143 °C (Lit.⁵²⁾ 143 °C). 7.8 g (20 mmol) des Azins wurden in 200 ml trockenem Cyclohexan 24 h bei 25 °C und 50 at H₂ mit 2.0 g 10% Pd-C-Katalysator hydriert. Nach Filtrieren und Einengen wurden 4.1 g (52%) aus Ethanol umkristallisiertes 1,2-Bis[1-(4-chlorphenyl)-2,2-dimethyl-

propyl]hydrazin isoliert, Schmp. 163 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.96 (s, C(CH₃)₃), 2.17 (s, NH), 4.13 (s, CH), 6.95–7.5 (m, ArH).

C₂₂H₃₀Cl₂N₂ (393.4) Ber. C 67.17 H 7.69 Cl 18.01 Gef. C 67.73 H 7.49 Cl 17.91

3.9 g (10 mmol) des Hydrazins wurden in einer Suspension von 2.6 g (12 mmol) trockenem gelbem HgO in 100 ml absol. Ether 50 h zu gelindem Sieden erwärmt. Es wurde über Kieselgel filtriert und mit weiterem Ether nachgewaschen, eingengt und aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (66%) **8c** mit Schmp. 131 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.97 (s, CH₃), 4.08 (s, CH), 7.0–7.3 (m, ArH). – UV (*n*-Dodecan): λ_{max} (log ε) = 367 nm (1.30). – MS (70 eV): *m/e* = 183 (33%), 182 (13), 181 (100), 141 (16), 140 (5), 139 (48), 127 (24), 126 (7), 125 (75), 115 (6), 103 (8), 69 (13), 57 (16), 43 (7), 41 (16).

C₂₂H₂₈Cl₂N₂ (391.4) Ber. C 67.51 H 7.21 N 18.12 Gef. C 67.29 H 7.47 N 17.95

Bis(1,2,2-trimethylpropyl)diazin (**8g**): 9.8 g (50 mmol) 3,3-Dimethyl-2-butanonazin⁵³⁾ in 150 ml absol. Eisessig wurden mit 485 g Pd-C-Katalysator bei 25 °C und 1 at H₂ 20 h (bis die Wasserstoffaufnahme beendet war) hydriert. Nach Filtrieren (Faltenfilter) wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand mit einem Überschuß konz. Salzsäure versetzt, wobei das Hydrazinhydrochlorid kristallisierte. Es wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 7.2 g (61%), Schmp. 250 °C.

C₁₂H₂₉ClN₂ (236.8) Ber. C 60.86 H 12.34 Cl 14.97 N 11.83

Gef. C 60.80 H 12.85 Cl 15.08 N 12.25

11.8 g (50 mmol) 1,2-Bis(1,2,2-trimethylpropyl)hydrazin-hydrochlorid wurden mit 100 ml 4 N NaOH über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Schicht dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch die etherische Lösung wurde 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß ein O₂-Strom geleitet. Der Ether wurde abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 6.9 g (70%) **8g** mit Sdp. 78–79 °C/12 Torr. – IR (CCl₄): 2905, 2875, 2660, 1480, 1455, 1395, 1370 cm⁻¹; keine NH- und C=N-Bande. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.95 (s, C(CH₃)₃), 1.03 (d, CH₃CH, *J* = 7 Hz), 3.01 (q, CH, *J* = 7 Hz); nach Integration ca. 50%; 0.93 (s, C(CH₃)₃), 0.95 (d, CH₃CH, *J* = 7 Hz), 3.03 (q, CH, *J* = 7 Hz); nach Integration ca. 50%. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 11.95 (q, 1-CH₃), 25.07 (q, 2-CH₃), 31.84 (s, C-2), 79.04 (s, C-1), 12.06 (q, 1-CH₃), 24.83 (q, 2-CH₃), 31.71 (s, C-2), 79.04 (d, C-1). – UV (*n*-Dodecan): λ_{max} (log ε) = 367 nm (1.28).

C₁₂H₂₆N₂ (198.3) Ber. C 72.66 H 13.21 N 14.21 Gef. C 72.39 H 13.46 N 14.09

Die Verbindung konnte auch durch 48stdg. Oxidation der getrockneten etherischen Hydrazinlösung mit trockenem gelbem HgO mit 51% Ausb. erhalten werden.

2. Thermolyse der substituierten Kohlenwasserstoffe 1

a) *Produktanalysen*: Je 3 Ampullen, die 0.10 ml 0.044–0.069 M Lösungen von **1** unter N₂ in absol. Xylol enthielten, wurden ca. 10 Halbwertszeiten erhitzt. Anschließend wurden *n*-Tetradecan bei **1d** und *n*-Pentadecan bei **1b** und *meso*-**1e** als Standard zugegeben. Die Lösung wurde gaschromatographisch untersucht. Die Hauptprodukte (s. Tab. 5) wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit authentischen Substanzen bei isothermer Arbeitsweise und durch Zumischen der Vergleichsproben zu den Thermolyse-Lösungen identifiziert. Um sowohl schwer- als auch leichtflüchtige Substanzen nachzuweisen, wurden temperaturprogrammierte GC-Analysen mit einer Aufheizrate von 10 °C/min durchgeführt. Die Retentionszeiten wurden mit einer Säule SE 30, 1%, 2 m und Carbowax 2%, 2 m überprüft. Die weiteren Produkte wurden durch gekoppelte GC-MS-Analyse anhand ihrer Molekülmassen und Fragmentierungsschemata charakteri-

sier³⁴). Diese Versuche wurden mit einem Temperaturprogramm (Aufheizrate 10 °C/min) bei **1b** und **1d** auf einer 25-m-Glaskapillarsäule (CPTm Sil-5) und bei *meso-1e* auf einer 2-m-Stahlsäule (SE 30, 1%) durchgeführt. Die quantitativen Analysen wurden mit internem Standard durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5 und Lit.³⁴).

b) *Kinetische Messungen durch GC*: Die Arbeitstechnik wurde bereits beschrieben^{1,3,20}. Die Ergebnisse der Einzelmessungen finden sich in Tab. 8, die Aktivierungsparameter in Tab. 6. Die statistische Fehleranalyse wurde mit dem Basic-Programm KINETIC 80 von Barbe⁵⁴) durchgeführt.

c) *Kinetische Messung des Zerfalls von meso- und DL-1e durch Differential-Scanning-Kalorimetrie*⁵⁵⁻⁵⁷): Die Messungen erfolgten mit einem leistungskompensierten Differential-Scanning-Kalorimeter DSC-2 (Fa. Perkin-Elmer) mit selbst gefertigten Meßpfännchen aus Werkzeugstahl, druckdicht verschraubt mit Aluminium- und Silberdichtung. Die Pfännchen enthielten 50 µl einer gesättigten Lösung von *meso-* bzw. DL-**1e** in Tetradecan/Thiophenol (8:2) oder Mesitylen/Thiophenol (8:2) und als Referenzprobe jeweils 50 µl des reinen Lösungsmittelgemisches.

Beim Aufheizen mit 2.5 K · min⁻¹ ergab sich ein vergleichsweise⁵⁶) kleiner Peak (ca. 230–310 °C, Fläche ca. 750 mcal). Bei der Auswertung mit Hilfe eines Tischrechners wurde zuerst die Grundlinie unter dem Peak konstruiert^{57a}), dann schrittweise (0.4 K) integriert und aus den Teilflächen die Geschwindigkeitskonstante errechnet^{57b}). In die Tab. 8 wurde eine Auswahl

Tab. 8. Kinetische Messungen der Thermolyse von **1a–d** durch GC und von **1e** durch DSC

Verbindung	<i>T</i> [°C]	$10^5 k_1 \pm 10^7 \sigma$ [s ⁻¹]	$\Delta k/k$ [%]	$\tau_{1/2}$ [h]	<i>n</i> ^{a)}
DL- 1a ^{b)}	329.3	64.24 ± 74.5	1.2	0.33	11
	314.8	20.61 ± 24.4	1.2	0.93	11
	300.4 ³⁾	10.00 ± 13.4	1.3	—	—
	273.9	0.963 ± 2.2	2.3	20.0	14
	273.9	0.918 ± 2.4	2.6	21.0	11
<i>meso-1b</i> ^{c)}	314.2	233 ± 350	1.5	0.08	9
	305.0	146 ± 370	2.5	0.13	10
	297.6	73.1 ± 140	1.9	0.26	9
	264.5	4.70 ± 13	2.7	4.09	9
	252.2	1.75 ± 2.3	1.3	11.0	10
252.2	1.69 ± 3.7	2.2	11.4	10	
DL- 1b ^{c)}	350.0	218 ± 990	4.6	0.09	10
	340.0	111 ± 500	4.5	0.17	8
	326.0	38.4 ± 150	3.9	0.50	10
	315.0	15.5 ± 52	3.3	1.24	6
	305.1	7.38 ± 23	3.1	2.61	8
284.8	1.51 ± 8.0	5.3	12.76	9	
<i>meso-1c</i> ^{d)}	310.0	207 ± 380	1.8	0.09	10
	305.5	145 ± 207	1.4	0.13	9
	301.9	107 ± 195	1.8	0.18	9
	255.2	2.54 ± 3.95	1.5	7.6	10
	254.8	2.37 ± 9.25	3.9	8.1	8
252.3	1.83 ± 6.39	3.5	10.5	10	
DL- 1c ^{d)}	335.5	240 ± 690	2.9	0.08	8
	330.0	179 ± 284	1.6	0.11	10
	310.0	40.2 ± 88.0	2.2	0.48	10
	305.1	28.4 ± 47.4	1.7	0.68	10
	283.0	4.81 ± 9.37	2.0	4.0	9
271.0	1.62 ± 29.4	18.1	8.1	8	

Tab. 8 (Fortsetzung)

Verbindung	T [°C]	$10^5 k_1 \pm 10^7 \sigma$ [s ⁻¹]	$\Delta k/k$ [%]	$\tau_{1/2}$ [h]	$n^a)$
<i>meso-1d</i> ^{c)}	309.9	255 ± 620	2.4	0.08	9
	300.1	112 ± 160	1.4	0.17	10
	290.0	45.6 ± 130	2.8	0.42	10
	274.8	11.8 ± 22	1.8	1.63	10
	260.0	3.11 ± 5.9	1.9	6.19	10
	245.8	0.784 ± 1.2	1.5	24.6	10
<i>DL-1d</i> ^{c)}	340.0	195 ± 170	0.9	0.10	9
	326.4	72.4 ± 100	1.4	0.27	9
	309.8	19.9 ± 28	1.4	0.97	10
	305.1	13.8 ± 26	1.9	1.40	10
	285.0	2.49 ± 7.2	2.9	7.74	10
	274.9	1.10 ± 2.3	2.1	17.6	10

Verbindung	T [°C]	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	Verbindung	T [°C]	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]
<i>meso-1e</i> ^{e, f)}	251.4	2.34	<i>DL-1e</i> ^{e, f)}	256.6	6.05
	255.4	5.08		260.6	9.31
	259.4	7.47		264.6	13.4
	263.4	9.34		268.6	20.4
	271.4	16.1		272.6	30.5
	275.4	33.0		276.6	41.7
	279.4	48.2		280.6	59.9
	283.4	72.9		284.6	99.8
	287.4	93.8		288.6	124.1
	291.4	110.3		292.6	133.5
	295.4	142.6		296.6	157.3

a) Anzahl der Meßpunkte. – b) In Tetralin. – c) In Xylol. – d) In 1-Methylnaphthalin mit 10% Thiophenol. – e) In Mesitylen/Thiophenol (8:2). – f) Durch DSC gemessen (s. Text).

Tab. 9. Zeitliche Verfolgung der Isomerisierung von *meso-1c* zu *DL-1c*

t [min]			Ausbeute der Produkte [%]				A ^{b)}	N ^{c)}	Summe ^{d)} [%]
	<i>meso-1c</i>	<i>DL-1c</i>	<i>1c</i> ^{a)}	<i>4c</i>	<i>7c</i>				
15	85.9	6.2	92.1	4.7	–	–	4.7	96.8	
30	84.1	11.4	95.5	5.1	–	–	5.1	100.6	
60	63.3	21.6	84.9	14.0	1.4	0.4	15.8	100.7	
125	24.9	29.9	54.8	28.1	4.4	0.9	34.4	89.2	
165	16.6	28.2	44.8	34.2	3.3	0.9	38.4	83.2	
320	3.1	19.2	22.3	43.1	6.5	1.8	51.4	73.7	
680	0.4	12.8	13.2	51.4	6.2	1.1	58.7	71.9	
975	–	12.2	12.2	56.3	7.1	2.0	65.4	76.6	
1160	–	6.2	6.2	58.5	5.2	1.4	65.1	71.3	
1445	–	4.3	4.3	61.6	7.3	2.0	70.9	75.2	

a) *1c* ist die Summe von *meso-1c* und *DL-1c*. – b) Nicht identifiziert: A. – c) Summe der Produkte *4c*, *7c* und A. – d) Summe aller gaschromatographisch erfaßten Produkte.

der erhaltenen k -Werte aufgenommen. Die Auftragung nach Eyring ergab einen linearen Bereich, wenn 10% der Konstanten am Beginn und Ende des Peaks unberücksichtigt blieben. Für den verbleibenden Temperaturbereich (ca. 245–295 °C) wurden dann die Aktivierungsdaten errechnet. Die in Tab. 6 aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus drei unabhängigen Messungen.

d) *Kinetische Analyse der Isomerisierung meso-1c* \rightleftharpoons DL-1c durch Rechnerimulation: 10 Ampullen mit je ca. 5 mg *meso-1c* wurden definierte Zeiten im thermostatisierten Zinnthermostaten auf 280.0 °C erhitzt. Vor dem Öffnen wurde der Inhalt zur Vermeidung von Verlusten mit flüssigem Stickstoff auf den Ampullenboden sublimiert. Es wurde in Isooctan gelöstes $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ als Standard zupipettiert, so daß der Standardpeak und der Peak des Hauptproduktes im GC etwa gleich stark waren. Vor der GC wurde mit etwas Toluol alles in Lösung gebracht. Es wurden zur Erfassung aller Produkte isotherme (SE 30, 1%, 2-m-Stahlsäule, 220 °C) und temperaturprogrammierte (100–250 °C, 10 °C/min; sonst wie oben) GC-Analysen durchgeführt. Die Flächenfaktoren wurden unabhängig bestimmt. Einzelheiten sind in Lit.³⁴⁾ beschrieben. In Tab. 9 sind jeweils die prozentualen Zusammensetzungen nach einer bestimmten Reaktionszeit aufgelistet, die zur kinetischen Analyse herangezogen wurden.

Der kinetischen Analyse wird das Formelschema auf S. 1802 zugrundegelegt mit folgenden Abkürzungen: A = *meso-1c*; B = R^{*}; C = DL-1c; D = 4c; E = 7c + A. Damit kann folgendes System von Differentialgleichungen aufgestellt werden:

$$\frac{dA}{dt} = k_{-1}B^2 - k_1A - k_5A - k_3A \cdot B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_2C - k_{-1}B^2 - k_3A \cdot B - k_4B \cdot C - k_{-2}B^2$$

$$\frac{dC}{dt} = k_4B \cdot C + k_{-2}B^2 - k_2C$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A \cdot B + k_4B \cdot C$$

$$\frac{dE}{dt} = k_5A$$

Diese Reaktionsgleichungen wurden zusammen mit den bekannten Geschwindigkeitskonstanten bei 280 °C $k_1 = 2.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 3.71 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, den Anfangskonzentrationen und der Endzeit der Reaktion in das Dialog-Rechenprogramm KISS³¹⁾ eingegeben. Daraus errechnet das Programm Kurven des zeitlichen Konzentrationsverlaufs der Reaktionspartner *meso-1c*, DL-1c, 4c bzw. (7c + A) für die jeweils angenommenen Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} , k_{-2} , k_3 , k_4 und k_5 . Für diese werden sinnvolle Werte am Anfang angenommen, die systematisch permutiert werden, um ihre Größenordnung festzulegen. Anschließend wurde jede einzelne Geschwindigkeitskonstante iteriert, wobei die restlichen vier konstant gehalten wurden. Für $[\textit{meso-1c}]_0 = 3 \text{ mol/l}$ und die Anfangskonzentration = 0 aller anderen Reaktionspartner erhielt man auf diesem Weg die optimale, in Abb. 7 wiedergegebene Anpassung des experimentell bestimmten und des errechneten Konzentrationsverlaufs. Die auf diesem Wege optimierten Geschwindigkeitskonstanten sind auf S. 1803 aufgeführt. Die Abweichung zwischen gemessenen und errechneten Konzentrationen lag bei allen vier Kurven unter 10%.

3. Dimerisation 1-substituierter Neopentyl-Radikale

Radikalerzeugung durch Thermolyse: Je 0.15 ml 0.01–0.1 M Lösungen der Azoverbindungen 8a–c, g in säurefreien n -Alkanen wurden in kleine Glasampullen pipettiert. Dann wurde entgast, abgeschmolzen und 10 Halbwertszeiten im Thermostaten erhitzt.

Radikalerzeugung durch Photolyse: Je 1.0 ml der oben genannten Azoalkanlösung wurde in einem durch einen Umlaufthermostaten temperierten ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) kleinen Doppelmantel-Photolysegefäß³⁴⁾ mit Licht der Wellenlänge 350 nm bis zum vollständigen Umsatz von **8** bestrahlt (UV- bzw. GC-Kontrolle). Als Strahlenquelle diente der Reaktor 400 der Fa. Gränzel, Karlsruhe, versehen mit dem 350-nm-Fluoreszenzfilter. Die Ausb. an Diastereomeren **1** und **10**²⁰⁾ wurde durch GC quantitativ bestimmt. Für **1a-c** verwendete man eine mit 1% SE 30 gepackte Säule, für **10**²⁰⁾ eine 25-m-SE 30-Glaskapillarsäule. Die Ausbeuteverhältnisse der Diastereomeren wurden aus den Quotienten der elektronisch integrierten Peakflächen F als Mittelwert mehrerer Analysen erhalten. Absolute Ausbeuten wurden mit innerem Standard bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 7.

4. Kraftfeldrechnungen

Die EFF-Rechnungen wurden auf der Rechenanlage UNIVAC 1100/8 mit dem Rechenprogramm MM 2¹⁶⁾, ergänzt mit dem Kraftfeld für Alkylbenzole¹⁵⁾, durchgeführt. Die für **1a, b** und **e** errechneten Strukturdaten in ihrer Vorzugskonformation sowie deren Bildungsenthalpien und Spannungsenthalpien finden sich in Tab. 3. Die Trägheitsmomente (in $\text{cm}^2 \cdot \text{g}$) und die daraus errechneten Beiträge zur Entropie (S_{rot})⁵⁸⁾ betragen für *meso-1a* $17.6 \cdot 10^{-40}$, $38.2 \cdot 10^{-40}$ und $46.2 \cdot 10^{-40}$, $S_{\text{rot}} = 22.36$ e. u.; für DL-**1a** $26.5 \cdot 10^{-40}$, $31.2 \cdot 10^{-40}$ und $36.4 \cdot 10^{-40}$, $S_{\text{rot}} = 22.32$ e. u.; für *meso-1b* $21.5 \cdot 10^{-40}$, $124.7 \cdot 10^{-40}$ und $132.8 \cdot 10^{-40}$, $S_{\text{rot}} = 24.78$ e. u.; für DL-**1b** $56.9 \cdot 10^{-40}$, $63.3 \cdot 10^{-40}$ und $94.5 \cdot 10^{-40}$, $S_{\text{rot}} = 24.73$ e. u.

Die Berechnung der Bildungsenthalpie und Spannungsenthalpie weiterer Dialkyldiphenylethane^{2,3)} wurde mit dem neu entwickelten Kraftfeld¹⁵⁾ wiederholt. Die Daten finden sich in Tab. 10.

Tab. 10. Bildungsenthalpien (ΔH_f°) und Spannungsenthalpien (H_{sp}) einiger *meso*-Dialkyldiphenylethane $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{R})-\text{CH}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ nach EFF-Rechnung^{15,16)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R	$n^a)$	ΔH_f°	H_{sp}
CH_3	3	23.10	3.68
C_2H_5	5	12.86	3.70
<i>i</i> - C_3H_7	5	2.50	7.30
<i>t</i> - C_5H_{12}	4	-10.57	20.86

^{a)} Anzahl der addierten ROT-Inkmente ($0.36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) zur Berücksichtigung der internen Rotation um nicht-terminale C-C-Bindungen^{15,16)}.

Die in Abb. 5 dargestellten Rotationsprofile, d. h. der Energieverlauf bei der Rotation um die zentrale C_e-C_e -Bindung, für die Kohlenwasserstoffe **1a, b** und **e** wurden mit der Subroutine DRIVER (Option - 1)¹⁶⁾ errechnet.

5. Röntgenstrukturanalyse von **1e**⁵⁹⁾

Untersucht wurden zwei Kristallformen: Kristall A, bestehend aus *meso-1e*, und Kristall B, einem äquimolaren Gemisch von *meso-1e* und DL-**1e**. Beide Verbindungen lagen in Form von farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix auf einem Syntex-P 3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Beugungsintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren gemessen (Mo-K_α -Strahlung, 1° Scanbreite). Als beobachtet galten Reflexe

mit $F > 3\sigma(F)$, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einem Rechner Eclipse S 250. Beide Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Experimentelle Einzelheiten zu beiden Strukturbestimmungen sind in Tab. 11 aufgeführt, und die Atomparameter finden sich in Tab. 12 und 13.

Tab. 11. Daten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1e**

$C_{28}H_{42}$	A	B
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.4 \times 0.3$	$0.5 \times 0.15 \times 0.06$
Anzahl gemessener Reflexe	2249	3436
Anzahl beobachteter Intensitäten	2154 ($2\Theta \leq 55^\circ$)	2139 ($2\Theta \leq 40^\circ$)
hkl für Phasenbeziehungen	112	131
R (anisotrop)	0.077	0.089
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten	841.5(3)	2457 (1)
a, b, c [pm], β [$^\circ$]	1611.1(5)	894.3(3)
(Standardabweichung)	893.2(3)	3423 (1)
	98.27(3)	103.85(2)
Moleküle/Elementarzelle	2	12
$d_{\text{ber.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.049	1.032

Tab. 12. Kristallform A von **1e**, Ortsparameter; U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.0063(3)	0.4844(2)	0.0828(3)	0.046(1)	0.051(1)	0.049(1)	0.010(1)	0.013(1)	0.009(1)
C(2)	0.1333(3)	0.4167(1)	0.1308(3)	0.042(1)	0.041(1)	0.040(1)	0.005(1)	0.010(1)	0.003(1)
C(3)	0.1328(3)	0.3362(2)	0.0695(3)	0.051(1)	0.043(1)	0.055(2)	0.000(1)	0.013(1)	0.001(1)
C(4)	0.2551(4)	0.2808(2)	0.1233(4)	0.062(2)	0.040(1)	0.084(2)	0.007(1)	0.026(2)	0.007(1)
C(5)	0.3765(3)	0.2997(2)	0.2369(4)	0.050(2)	0.058(2)	0.086(2)	0.030(2)	0.019(1)	0.011(1)
C(6)	0.3728(3)	0.3768(2)	0.3016(3)	0.044(1)	0.071(2)	0.063(2)	0.021(2)	0.001(1)	-0.001(1)
C(7)	0.2546(3)	0.4349(2)	0.2523(3)	0.048(1)	0.051(1)	0.048(1)	0.005(1)	0.007(1)	-0.002(1)
C(10)	-0.1566(3)	0.4682(2)	0.1537(3)	0.047(1)	0.053(1)	0.048(1)	0.010(1)	0.016(1)	0.007(1)
C(11)	-0.1282(4)	0.4048(2)	0.2823(3)	0.065(2)	0.072(2)	0.063(2)	0.022(2)	0.026(1)	0.010(2)
C(12)	-0.2993(4)	0.4369(2)	0.0427(4)	0.055(2)	0.106(3)	0.082(2)	0.027(2)	0.008(2)	-0.016(2)
C(13)	-0.2095(5)	0.5481(2)	0.2218(4)	0.112(3)	0.073(2)	0.084(2)	0.013(2)	0.056(2)	0.028(2)
C(30)	0.0059(4)	0.3026(2)	-0.0518(4)	0.084(2)	0.058(2)	0.081(2)	-0.021(2)	0.005(2)	-0.006(2)
C(50)	0.5081(4)	0.2380(2)	0.2911(5)	0.066(2)	0.082(3)	0.158(4)	0.051(3)	0.020(2)	0.026(2)
C(70)	0.2651(4)	0.5161(2)	0.3389(4)	0.078(2)	0.077(2)	0.062(2)	-0.015(2)	-0.004(2)	-0.008(2)
H(1)	0.049 (1)	0.536 (1)	0.131 (1)						

Tab. 13. Kristallform B von 1e, sonst wie in Tab. 12

Molekül 1

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.7116(5)	0.063 (1)	0.9376(3)	0.127(9)	0.094(9)	0.049(7)	0.019(6)	0.016(7)	0.018(8)
C(2)	0.6608(4)	0.0248(9)	0.9030(3)	0.085(7)	0.047(6)	0.056(6)	-0.002(5)	0.031(6)	0.008(6)
C(3)	0.6666(3)	0.1047(9)	0.8621(2)	0.058(6)	0.031(5)	0.044(5)	0.004(4)	0.016(5)	0.005(4)
C(4)	0.6953(3)	0.0099(8)	0.8335(2)	0.064(6)	0.030(5)	0.049(5)	-0.000(4)	0.025(5)	-0.001(5)
C(5)	0.7627(3)	0.021 (1)	0.8418(3)	0.044(5)	0.073(7)	0.062(6)	0.008(6)	0.016(5)	0.019(5)
C(6)	0.7889(4)	-0.111 (1)	0.8684(3)	0.082(8)	0.114(9)	0.107(9)	0.015(8)	0.028(7)	0.034(8)
C(21)	0.6095(5)	0.078 (1)	0.9171(3)	0.126(9)	0.086(8)	0.073(8)	0.010(6)	0.057(7)	0.018(7)
C(22)	0.6579(5)	-0.146 (1)	0.9015(3)	0.139(9)	0.052(7)	0.100(9)	0.018(6)	0.050(8)	0.011(7)
C(31)	0.6141(4)	0.1949(9)	0.8432(2)	0.060(6)	0.040(5)	0.050(6)	-0.003(5)	0.021(5)	-0.002(5)
C(32)	0.5630(4)	0.1339(9)	0.8200(3)	0.063(6)	0.052(6)	0.059(6)	-0.010(5)	0.019(5)	-0.001(6)
C(33)	0.5162(4)	0.223 (1)	0.8037(3)	0.065(6)	0.069(7)	0.082(7)	-0.001(6)	0.024(6)	0.027(6)
C(34)	0.5187(4)	0.377 (1)	0.8114(3)	0.074(7)	0.095(8)	0.095(8)	0.027(7)	0.014(6)	0.047(7)
C(35)	0.5673(4)	0.440 (1)	0.8363(3)	0.062(7)	0.057(6)	0.058(6)	0.008(5)	0.009(6)	0.022(6)
C(36)	0.6143(4)	0.3512(9)	0.8511(2)	0.067(6)	0.053(6)	0.048(6)	-0.003(5)	0.014(5)	-0.012(6)
C(41)	0.6694(3)	0.0177(9)	0.7880(3)	0.063(6)	0.031(5)	0.060(6)	-0.004(5)	0.027(5)	-0.000(5)
C(42)	0.6530(4)	-0.1178(9)	0.7655(3)	0.066(6)	0.046(6)	0.066(8)	-0.006(6)	0.027(6)	0.001(5)
C(43)	0.6305(4)	-0.120 (1)	0.7243(3)	0.082(7)	0.080(8)	0.044(7)	-0.022(7)	0.013(6)	-0.018(7)
C(44)	0.6248(4)	0.012 (1)	0.7030(3)	0.072(7)	0.111(9)	0.036(6)	-0.011(8)	0.012(5)	0.008(7)
C(45)	0.6403(4)	0.147 (1)	0.7222(3)	0.078(7)	0.069(8)	0.046(7)	-0.022(6)	0.008(5)	-0.005(6)
C(46)	0.6619(3)	0.1479(9)	0.7641(3)	0.053(6)	0.040(6)	0.069(7)	-0.009(5)	0.014(5)	-0.010(5)
C(51)	0.7834(4)	0.003 (1)	0.8036(3)	0.053(6)	0.15 (1)	0.093(8)	-0.010(9)	0.030(6)	0.004(8)
C(52)	0.7890(4)	0.163 (1)	0.8624(3)	0.052(6)	0.125(9)	0.091(8)	-0.016(8)	-0.004(6)	-0.017(7)
C(320)	0.5547(4)	-0.032 (1)	0.8121(3)	0.071(7)	0.083(8)	0.125(9)	-0.035(8)	0.035(7)	-0.020(6)
C(340)	0.4681(5)	0.474 (1)	0.7945(4)	0.086(8)	0.109(9)	0.112(9)	0.012(8)	0.011(7)	0.023(8)
C(360)	0.6644(4)	0.4313(9)	0.8772(3)	0.084(7)	0.029(5)	0.086(7)	-0.009(5)	0.024(6)	-0.001(5)
C(420)	0.6603(5)	-0.2720(9)	0.7858(3)	0.141(9)	0.035(6)	0.106(9)	-0.019(6)	0.058(8)	-0.008(6)
C(440)	0.6014(5)	0.014 (1)	0.6577(3)	0.124(9)	0.12 (1)	0.079(8)	-0.013(8)	0.016(7)	-0.003(9)
C(460)	0.6829(4)	0.2994(9)	0.7823(3)	0.107(8)	0.045(6)	0.056(6)	0.004(5)	0.034(6)	-0.009(6)
H(3)	0.696 (3)	0.172 (9)	0.871 (2)						
H(4)	0.693 (3)	-0.087 (9)	0.845 (2)						

Molekül 2

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.9843(4)	0.9620(9)	0.0135(3)	0.088(7)	0.035(6)	0.084(8)	-0.004(5)	0.029(6)	-0.008(5)
C(2)	0.9359(4)	0.8518(9)	0.9923(3)	0.063(7)	0.048(6)	0.053(6)	-0.019(5)	0.008(5)	-0.007(5)
C(3)	0.8814(4)	0.873 (1)	0.9979(3)	0.049(6)	0.061(7)	0.077(7)	-0.020(6)	0.021(5)	0.002(6)
C(4)	0.8382(4)	0.776 (1)	0.9824(3)	0.070(7)	0.056(7)	0.058(6)	-0.000(6)	0.012(5)	-0.013(6)
C(5)	0.8479(4)	0.651 (1)	0.9610(3)	0.050(6)	0.061(7)	0.059(6)	0.007(6)	-0.005(5)	-0.033(6)
C(6)	0.9005(4)	0.6244(9)	0.9543(3)	0.057(6)	0.048(6)	0.076(7)	0.006(5)	0.009(5)	-0.021(6)
C(7)	0.9448(4)	0.724 (1)	0.9702(3)	0.044(6)	0.054(6)	0.072(7)	-0.007(6)	0.020(5)	-0.003(5)
C(10)	0.0211(4)	0.890 (1)	0.0555(3)	0.064(6)	0.051(6)	0.052(6)	0.014(5)	0.004(5)	-0.014(5)
C(11)	0.9885(5)	0.765 (1)	0.0699(3)	0.123(9)	0.113(9)	0.082(8)	0.042(8)	-0.021(7)	-0.043(9)
C(12)	0.0349(5)	0.005 (1)	0.0885(3)	0.15 (1)	0.088(9)	0.063(7)	0.001(7)	0.022(7)	-0.022(8)
C(13)	0.0772(5)	0.823 (1)	0.0526(3)	0.093(8)	0.092(9)	0.105(9)	0.017(8)	0.018(7)	0.021(7)
C(30)	0.8673(4)	0.001 (1)	0.0223(3)	0.074(7)	0.092(9)	0.125(9)	-0.029(8)	0.039(7)	-0.005(7)
C(50)	0.8007(4)	0.543 (1)	0.9434(3)	0.091(8)	0.076(7)	0.098(8)	-0.001(7)	0.011(7)	-0.016(7)
C(70)	0.0001(4)	0.676 (1)	0.9620(3)	0.087(8)	0.059(7)	0.108(9)	-0.030(7)	0.017(7)	-0.008(6)
H(1)	0.965 (3)	0.032 (9)	0.023 (2)						

¹⁾ XVII. Mittel.: G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr und C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, im Druck.

²⁾ Übersicht: C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).

³⁾ G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).

⁴⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H.-J. Lindner und H. Fritz, *Chem. Ber.* **111**, 3764 (1978).

- 5) K.-H. Eichin, K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **90**, 987 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 934 (1978).
- 6) H.-H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2463 (1978). M. Lehn, H.-H. Schuh und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 705 (1979); s. auch D. D. Tanner und P. M. Rakimi, *Abstracts of Papers*, S. 54, 3rd International Symposium on Organic Free Radicals, Freiburg, FRG, 31.8. – 4.9.1981.
- 7) J. Kaiser, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1980.
- 8) H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H.-J. Lindner, D. A. Dougherty und K. Mislow, *Chem. Ber.* **113**, 1867 (1980).
- 9) A. Klages, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 2638 (1902); K. Ziegler und W. Deparade, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 123 (1950).
- 10) Zur Nomenklatur s. W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3149 (1978).
- 11) A. J. M. Reuvers, A. Sinnema, F. van Rantwijk, J. D. Remijnse und H. van Bekkum, *Tetrahedron* **25**, 4455 (1969).
- 12) M. Oki, *Angew. Chem.* **88**, 67 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 87 (1976).
- 13) D. M. Grant und B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315 (1967).
- 14) J. D. Andose und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2168 (1974).
- 15) H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116**, 86 (1983).
- 16) N. L. Allinger und Y. H. Yuh, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Program No. 395.
- 17) Da die Molekülhälften von **1b** und **1e** aus mehr als 32 Atomen bestehen, wurde die Rotation in diesen Fällen mit der Option NDRIVE = 1 durchgeführt und nur bei **1a** mit der weniger zeitraubenden Option NDRIVE = -1 im MM2-Kraftfeldprogramm¹⁶⁾.
- 18) 18a) T. Koenig und H. Fischer in *Free Radicals* (J. K. Kochi Herausg.), Vol. I, 1. Aufl., S. 157, J. Wiley, New York 1973. – 18b) P. D. Bartlett und J. M. McBride in *Free Radicals in Solution*, S. 89, Butterworths, London 1966. – 18c) F. D. Greene, M. A. Berwick und T. C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 867 (1970). – 18d) K. R. Kopecky und T. Gillian, *Can. J. Chem.* **47**, 2371 (1969).
- 19) Siehe hierzu R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **113**, 3456 (1980).
- 20) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115**, 3364 (1982).
- 21) Dissertation S. Hellmann, Univ. Freiburg 1982.
- 22) C. D. Johnson, *The Hammett-Equation*, S. 144, Cambridge University Press 1973.
- 23) L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, S. 387, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 24) O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973).
- 25) Eine ganz ähnliche Situation ist in der Lit. bei der Thermolyse von *p*-substituierten Azocumolen, *p*-substituierten α -Arylazoethanen und *p*-substituierten 3,4-Diethyl-3,4-diarylhexanen beschrieben. Siehe hierzu J. R. Shelton, C. K. Liang und P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 354 (1968); J. R. Shelton und C. K. Liang, *J. Org. Chem.* **38**, 2301 (1973); H.-D. Beckhaus, Dissertation, Univ. Freiburg 1975, S. 141.
- 26) Zum umstrittenen Einfluß von *p*-Methoxy-substituenten auf die Stabilität von Alkylradikalen, s. z. B. W. Kirmse und P. Sandkühler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1394; durch CH₃O-Gruppen ausgelöste Beschleunigungseffekte der Radikalbildung sind meist durch deren polaren Effekt verursacht, s. z. B. C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970); C. Rüchardt, *Mechanismen Radikalischer Reaktionen*, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975; s. a. S. Dincitürk, R. A. Jackson, M. Townson, H. Agirbas, N. C. Billingham und G. March, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1121.
- 27) Zur Frage der Komplexbildung von Benzyl-Radikalen: 27a) R. Zahradnik und P. Carsky, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 327 (1973); zur Frage aktivierter Komplexe bei der Thermolyse von Bibenzyl: 27b) K. R. Brower, *J. Org. Chem.* **45**, 1004 (1980). – 27c) S. Tero-Kubota, Y. Sano und Y. I. Kegami, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3711 (1982).
- 28) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., S. 21, J. Wiley-Interscience, New York 1976. – S. a. W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116**, 1042 (1983).
- 29) 29a) P. D. Bartlett und J. M. McBride, in *Free Radicals in Solution*, S. 89, Butterworths, London 1967. – 29b) L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2677 (1967). – 29c) R. W. Bennett, D. L. Wharry und T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2345 (1980).
- 30) 30a) C. Capellos und B. H. J. Bielski, *Kinetic Systems*, S. 30, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1972. – 30b) M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.* **85**, 329 (1913).
- 31) B. A. Gottwald, *Simulation* **37**, 169 (1981).
- 32) J. J. Gibian und R. C. Corley, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973).

- 33) Zur Radikalbildung durch Thermolyse und Photolyse von Azoverbindungen s. *P. S. Engel*, Chem. Rev. **80**, 99 (1980).
- 34) Dissertation *K.-H. Eichin*, Univ. Freiburg 1982.
- 35) Siehe hierzu *K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Tetrahedron Lett. **1980**, 269.
- 36) *H. Langhals* und *H. Fischer*, Chem. Ber. **111**, 543 (1978).
- 37) *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella* und *Z. Janousek*, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- 38) Unveröffentlichte Ergebnisse von *M. Zamkanej, J. Kaiser, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*.
- 39) *J. E. Dubois, M. Boussu* und *C. Lion*, Tetrahedron Lett. **1971**, 829.
- 40) *D. E. Pearson*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4169 (1950).
- 41) Organikum, 9. Aufl., S. 556, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- 42) *A. Fisher, D. I. Stedman* und *J. Vaughan*, J. Chem. Soc. **1963**, 751.
- 43) *W. D. Totherow* und *G. J. Gleicher*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7150 (1969).
- 44) *H. Suzuki, H. Wada, K. Muruyama* und *R. Goto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1201 (1966).
- 45) *W. Ried, W. Ochs, H. Liebig* und *K. Wagner*, Liebigs Ann. Chem. **757**, 147 (1972).
- 46) *E. B. Sokolova* und *M. E. Dolgaya*, Zh. Obshch. Khim. **26**, 534 (1956) [Chem. Abstr. **50**, 13798h (1956)].
- 47) *A. R. Bassindale, C. Eaborn* und *D. R. M. Walton*, J. Chem. Soc. C **1969**, 2505.
- 48) *R. Drahowzal*, Monatsh. Chem. **82**, 316 (1951).
- 49) *P. L. de Benneville*, J. Org. Chem. **6**, 462 (1941).
- 50) *D. S. Malament* und *J. M. McBride*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4586 (1970).
- 51) *P. L. Grizzle, D. W. Miller* und *S. E. Scheppele*, J. Org. Chem. **40**, 1902 (1975).
- 52) *G. C. Brophy, D. J. Collins, J. J. Hobbs* und *S. S. Sternhell*, Aust. J. Chem. **28**, 151 (1975).
- 53) *C. G. Oververger* und *M. B. Berenbaum*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2618 (1951).
- 54) Dissertation *W. Barbe*, Univ. Freiburg 1982.
- 55) *J. B. Bop, C. Filliatre, B. Maillard* und *J. J. Villenave*, Thermochem. Acta **43**, 339 (1981), und frühere Mitteilungen.
- 56) ^{56a)} *G. Kratt*, Dissertation, Univ. Freiburg 1981. – ^{56b)} *W. Barbe, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1042 (1983).
- 57) *W. Hemminger* und *G. Höhne*, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979; ^{57a)} S. 98; ^{57b)} S. 110.
- 58) *W. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, S. 37, J. Wiley, New York 1976.
- 59) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50222, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[273/82]