

Substituenteneffekte auf die CC-Bindungsstärke, 5¹⁾

Kinetik und Thermochemie der homolytischen Dissoziation von *meso*- und D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril

Mohebullah Zamkanej, Jürgen H. Kaiser, Hermann Birkhofer,
Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

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

Eingegangen am 13. Januar 1983

Die Enthalpie- und Entropiedifferenz zwischen *meso*- und D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**2**) wurde aus der Temperaturabhängigkeit des thermisch über reversible Bildung von α -Cyan- α -methoxybenzyl-Radikalen (**3**) eingestellten Gleichgewichts bestimmt und durch Kraftfeldrechnungen bestätigt. Die Aktivierungsenthalpien der Thermolyse von *meso*- und D,L-2 bestätigen diese Differenz ebenfalls und stimmen überein mit der ESR-spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenthalpie von **2** in **3**. Die Radikale **3** sind demnach nicht kinetisch stabilisiert. Aus der Diskrepanz zwischen ΔS^\ddagger von **2** und der Dissoziationsentropie ΔS wird auf primäre Bildung sandwichartiger Radikalpaarkomplexe im Dissoziationsprozeß geschlossen. Aus den Aktivierungsparametern der Thermolyse und den Spannungsenthalpien der Diastereomeren **2** sowie aus der experimentell bestimmten C_{tert} -H-Bindungsenthalpie von α -Methoxybenzylcyanid (**1**) ergibt sich kein Hinweis für eine über das Additive hinausgehende capto-dative Stabilisierung der Radikale **3**.

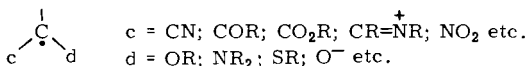
Substituent Effects on the CC-Bond Strength, 5¹⁾

Kinetics and Thermochemistry of the Homolytic Dissociation of *meso*- and D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylsuccinonitrile

The differences in enthalpy and entropy between *meso*- and D,L-2,3-dimethoxy-2,3-diphenylsuccinonitrile (**2**) were deduced from the equilibrium constants of their interconversion at elevated temperatures via reversible dissociation into α -cyano- α -methoxybenzyl radicals (**3**). They were reproduced by force field calculations and by the difference in activation enthalpy of dissociation of *meso*- and D,L-2. The identity of ΔH^\ddagger (**2**) and ΔH for the dissociation process **2** \rightarrow **3** as obtained by ESR spectroscopy proves that the radicals **3** have no kinetic stabilization. From the discrepancy between ΔS^\ddagger (**2**) and the entropy of dissociation ΔS (**2** \rightarrow **3**) it is concluded that sandwich radical pair complexes are intermediates in the dissociation process of **2**. From the relationships between ΔG^\ddagger of thermolysis and the strain enthalpies H_s of **2** and from the experimentally determined C_{tert} -H bond enthalpy of α -methoxybenzyl cyanide (**1**) it is concluded that no particular capto-dative stability effect exists for the radicals **3**.

In jüngster Zeit wurde vor allem durch die Arbeiten von Viehe²⁾ auf die in mancher Hinsicht ungewöhnliche Reaktivität sogenannter „cpto-dativer“ Radikale aufmerk-

sam gemacht; das sind Radikalzentren, die sowohl mit einem Donor- als auch mit einem Akzeptor-Substituenten konjugiert sind.



Erste Hinweise auf eine Sonderstellung dieser Typen von Radikalen wurden bereits früher gegeben³⁾ und als Merostabilisierung^{3c)} oder „push-pull-Stabilisierung“^{3d)} bezeichnet. In Übereinstimmung damit nimmt auch *Viehe* an²⁾, daß die typischen capto-dativen Reaktivitätsverhältnisse wie z. B. die hohe Ausbeute bei den Dehydrodimerisierungen^{2a)} und additiven Dimerisierungen^{2a)} durch eine über den additiven Substituenteneffekt hinausgehende capto-dative Radikalstabilisierung verursacht sind. Theoretische Arbeiten⁴⁾ haben in der Folge einen derartigen Stabilisierungseffekt qualitativ bestätigt, über seine Größenordnung aber keine verbindliche Aussage gemacht.

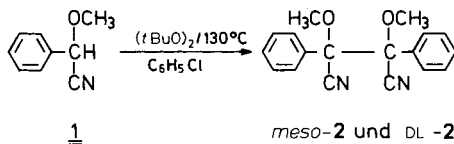
Diese Diskussion der ungewöhnlichen Reaktivität capto-dativer Systeme stand im Einklang mit der lange Zeit üblichen Interpretation der Reaktivität in der Radikalchemie anhand der Stabilität der beteiligten Radikale⁵⁾. In den letzten 15 Jahren ist hier jedoch ein deutlicher Wandel eingetreten⁶⁾. Reaktivität und Selektivität in der Radikalchemie werden heute wesentlich differenzierter durch polare Effekte bzw. HOMO-SOMO-Wechselwirkungen⁷⁾, durch sterische Effekte⁸⁾ und durch die Bindungsstärke der an einer Reaktion beteiligten Bindungen interpretiert⁹⁾.

Letztere wird zwar einerseits durch die Stabilität der beim Bindungsbruch entstehenden Radikale, andererseits aber auch durch Grundzustandseffekte bestimmt^{6,10)}.

Die quantitative Bearbeitung der capto-dativen Reaktivitätsverhältnisse ist noch am Anfang, und die bisherigen Ergebnisse gestatten nach unserer Auffassung noch keine eindeutigen Schlußfolgerungen zur Triebkraft dieser Reaktionen^{2a,11)}. Dies einerseits, weil erst wenige kinetische Messungen vorliegen und andererseits weil Grundzustandseffekte bei der mechanistischen Bearbeitung bisher weitgehend ausgeklammert wurden¹¹⁾. Da capto-dative Radikale womöglich für die industrielle Anwendung ebenso wie für die Biologie Bedeutung haben^{2,12)} – so entstehen derartige Radikale z. B. bei der H-Abstraktion aus der α -Position von Aminosäuren oder Zuckern in der offenen Form – scheint es uns erforderlich, an ausgewählten typischen Beispielen sorgfältige reaktionsmechanistische Studien durchzuführen, um die zugrundeliegenden Prinzipien herauszuarbeiten.

Darstellung und Thermochemie von *meso*- und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (2)

Als erste Modellverbindungen wählten wir *meso*- und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (*meso*-2 und DL-2), die aus dem Methylether des Benzaldehyd-cyanhydrins **1** beim Erhitzen mit Di-*tert*-butylperoxid als ungefähr äquimolares Gemisch mit bis zu 50% Ausbeute anfielen. Durch Kristallisation ließen sich die reinen Diastereomeren isolieren.



In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur¹³⁾ zeigte das höher schmelzende *meso*-2 im ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett der aromatischen Protonen, wäh-

rend das Spektrum von DL-2 dafür ein breites Multiplett aufweist. Dies wird durch die in Abb. 1 aufgezeigte Konformationsanalyse der beiden Diastereomeren verständlich.

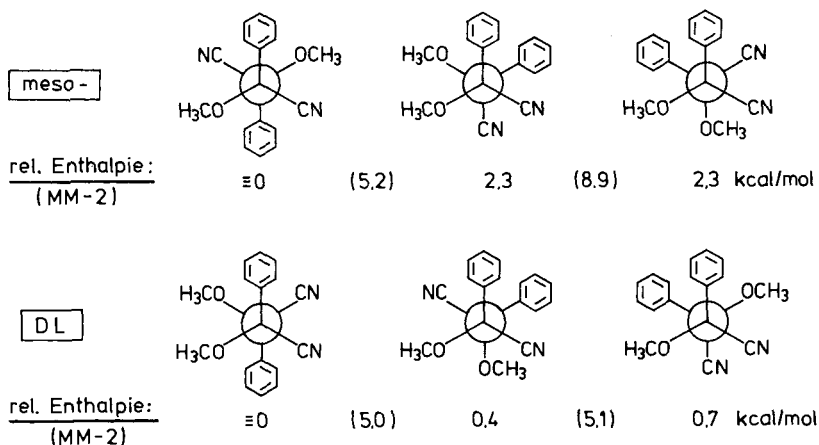


Abb. 1. Vorzugskonformationen von *meso*- und *DL*-2 und relative Energien der Rotameren und Rotationsbarrieren

Die relativen Energien der Minima und Maxima der Rotationspotentiale wurden durch Kraftfeldrechnungen mit dem MM 2-Kraftfeld berechnet, dessen Parametrisierung für diesen Zweck erweitert werden mußte. Demnach liegt *meso*-2 zu über 75% als *anti*-Konformer vor, während man für *DL*-2 eine angenähert gleichmäßige Populierung der drei gestaffelten Konformationen annehmen darf. Da dabei in zwei Konformationen die Phenylreste *gauche* zu einander angeordnet sind, ist durch Anisotropieeffekte mit einem komplexen Multiplett im NMR-Spektrum zu rechnen¹⁴⁾.

Erhitzt man 2 in Diphenylether oder Chlorbenzol im ESR-Gerät, so läßt sich das in Abb. 2 wiedergegebene Spektrum registrieren.

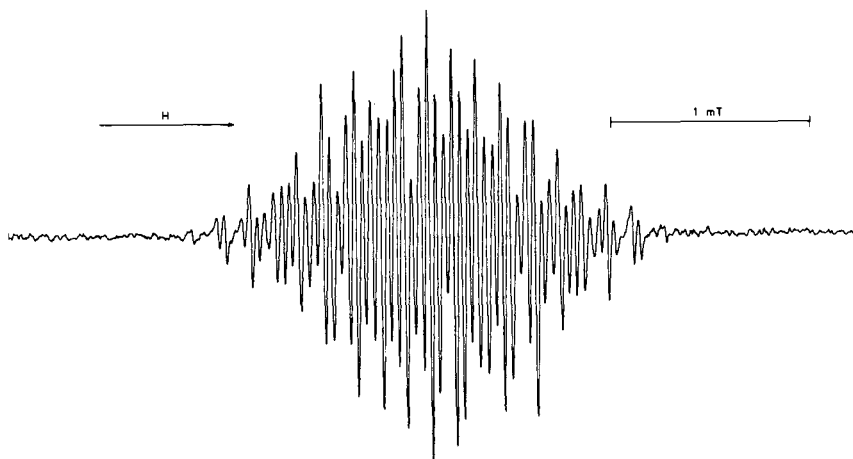
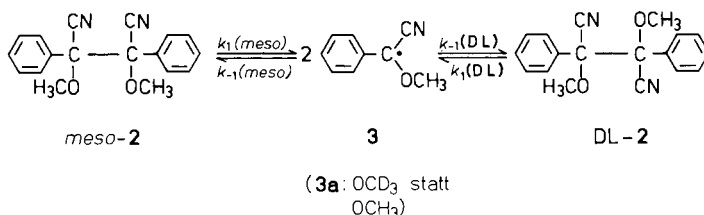
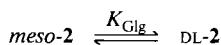


Abb. 2. ESR-Spektrum von α -Cyan- α -methoxybenzyl-Radikalen (3)

Es läßt sich qualitativ dem bei der Dissoziation von **2** erwarteten α -Cyan- α -methoxybenzyl-Radikal (**3**) zuordnen. Die endgültige Anpassung des simulierten Spektrums an das experimentelle steht noch aus.



Die Dissoziation scheint völlig reversibel einzutreten, denn beim Abkühlen läßt sich reines **2** wiederisolieren. Führt man diesen Versuch mit reinem *meso-2* durch, so isoliert man allerdings ein Diastereomerenmischung von **2** zurück, weil die Rekombination von **3** nicht stereoselektiv eintritt. Wir haben dieses Verfahren zur Umwandlung der Diastereomeren ineinander benützt, und zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Isomerisierung



zwischen 160°C ($K = 1.38$) und 210°C ($K = 1.67$) in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol.

Hierzu wurden Lösungen von reinem *meso-2* über 10 Halbwertszeiten der Isomerisierung unter N_2 erhitzt und schnell abgeschreckt. Die Gleichgewichtskonzentrationen ließen sich durch Integration der unterschiedlichen Methoxysignale der beiden Diastereomeren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum messen. Aus der Temperaturabhängigkeit von K berechnet sich

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Glg}} &= \Delta H_{\text{DL}} - \Delta H_{\text{meso}} = 1.34 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S_{\text{Glg}} &= \Delta S_{\text{DL}} - \Delta S_{\text{meso}} = 3.8 \pm 0.2 \text{ e. u.} \end{aligned}$$

meso-2 ist demnach enthalpisch um ca. 1 kcal · mol⁻¹ bevorzugt, DL-2 dagegen entropisch um 3.1 Entropie-Einheiten. Letzteres stimmt qualitativ gut mit der gleichmäßigen Population von drei Rotameren in DL-2 gegenüber einem Rotameren in *meso-2* überein. Die enthalpische Bevorzugung von *meso-2* ist damit erklärbar, daß das bevorzugt populierte *anti*-Rotamere von *meso-2* das einzige Rotamere der Diastereomeren überhaupt ist, das kein Dipolmoment aufweist.

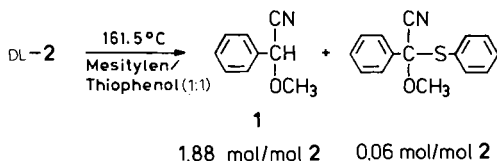
Dieses experimentelle Ergebnis der relativen Stabilität von *meso*- und DL-2 wurde durch die Ergebnisse der Kraftfeldrechnung bestätigt, aus der sich für *meso-2* eine Spannungsenthalpie von 12.8 kcal · mol⁻¹ errechnet, für DL-2 dagegen von 14.0 kcal · mol⁻¹. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Enthalpiedifferenz von 1.2 kcal · mol⁻¹ mit dem experimentellen Ergebnis zeigt die erreichte Leistungsfähigkeit des Kraftfeldes.

Zur weiteren Prüfung der Verlässlichkeit dieser berechneten Spannungsenthalpien versuchten wir, die Spannungsenthalpie von *meso-2* auch experimentell zu bestimmen. Durch Verbrennungskalorimetrie bestimmten wir die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{c})$ des kristallinen *meso-2* in hoher Präzision.

Die zur Berechnung von ΔH_f° (gas) notwendige Sublimationsenthalpie von *meso*-2 ließ sich wegen dessen geringer Flüchtigkeit einerseits und hoher thermischer Labilität andererseits prinzipiell nicht direkt messen ($\Delta H_{\text{Sub}} \geq \Delta H_{\text{Diss}}$). Ihr Wert mußte daher aus der Schmelzenthalpie und einer mit Hilfe von α -Methoxybenzylcyanid (**1**) und Inkrementregeln¹⁵ abgeschätzten Verdampfungsenthalpie ermittelt werden. Die Schmelzenthalpie wurde aus den im DSC-Diagramm nicht scharf voneinander getrennten Schmelz- und Zersetzungspeaks abgeschätzt. Für *meso*-2 ergab sich auf diesem Weg die Spannungsenthalpie $H_s = 14.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in annehmbarer Übereinstimmung mit dem Rechenwert $12.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Thermolyse von *meso*-2 und DL-2

Zur kinetischen Verfolgung der Thermolyse von *meso*- und DL-2 mußten Bedingungen gefunden werden, unter denen die Dimerisierung der Radikale **3** durch geeignete Abfangreagentien unterbunden ist. In einem Experiment zur Analyse der Zerfallsprodukte wurde DL-2 in einem 1:1-Gemisch von Mesitylen und Thiophenol unter N_2 auf 161.5°C erhitzt, bis alles DL-2 verbraucht war. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Produkte **1** und α -Methoxy- α -(phenylthio)benzylcyanid erfolgte durch GC bzw. GC-MS-Untersuchungen.



Versuche, unter diesen Bedingungen kinetische Experimente mit der Ampullentechnik^{10,16} und GC-Analyse von **2** oder **1** bzw. durch Differential-Scanning-Kalorimetrie¹⁶ durchzuführen, schlugen fehl. Wir führten deshalb kinetische Messungen mit dem Verfahren des Radikalabfangs durch^{17b}. Der Stammlösung von **2** wurde ca. 1 mol-% Koelsch-Radikale¹⁸ zugesetzt und die Abfängerkonzentration spektroskopisch verfolgt. Aus der Geschwindigkeit nullter Ordnung des Radikalverbrauchs läßt sich k_1 , die Zerfallskonstante von **2**, bestimmen¹⁷. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte für k_1 und die Aktivierungsparameter enthält Tab. 1.

Dabei zeigt sich, daß die Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von *meso*-2 um $1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher ist als die von DL-2. Da beide Diastereomere in die gleichen Radikale **3** zerfallen, ist dieser Unterschied in ΔH^\ddagger primär sicher durch die unterschiedlichen Grundzustandsenthalpien der Diastereomeren **2** verursacht. Die Übereinstimmung von $\Delta\Delta H^\ddagger$ mit dem aus den Gleichgewichtsmessungen bzw. durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Unterschied an Grundzustandsenthalpie von $1.2\text{--}1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Die geringere thermische Stabilität (ΔG^\ddagger) von *meso*-2 als von DL-2 ist entropisch bedingt. Dabei fällt auf, daß ΔS_{GI} und $\Delta\Delta S^\ddagger$ nicht übereinstimmen und daß die unerwartet niedrigen, bei Null liegenden Aktivierungsentropien mit einem einfachen homolytischen Dissoziationsprozeß kaum zu deuten sind. Vielmehr findet demnach im Aktivierungsprozeß trotz Bindungsspaltung keine entscheidende Erhöhung der Freiheitsgrade der Bewegung der Bruchstücke statt.

Tab. 1. Kinetik der Thermolyse von *meso*- und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**2**) ($c = 4.13 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol mit Koelsch-Radikal¹⁸⁾ ($c_0 = 1.03 \cdot 10^{-4}$ mol/l) als Abfänger

	T [°C]	$10^8 k_1$ [s ⁻¹]	ΔG^* (300°C) $\pm \sigma$ [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^* $\pm \sigma$ [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^* $\pm \sigma$ [e.u.]	$H_s^a)$ [kcal · mol ⁻¹]
<i>meso</i> -2	61.4	3.20	30.5 ± 1.5	32.1 ± 0.8	2.8 ± 2.3	12.8
	70.4	9.65				
	81.0	50.6				
	91.8	171				
	101.0	578				
DL-2	58.5	1.05	32.5 ± 1.4	30.2 ± 0.7	-4.0 ± 2.0	14.0
	68.5	4.72				
	76.3	12.2				
	85.7	47.5				
	95.5	130				
	108.1	458				

a) MM 2-Rechenwert^{10,38)}.

Um einen tieferen Einblick in die enthalpische und in die entropische Situation des Dissoziationsprozesses zu erreichen, untersuchten wir das Dissoziationsgleichgewicht



in Diphenylether zwischen 177 und 237°C ESR-spektroskopisch. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen $\ln K_{\text{Diss}}$ und $1/T$ errechnen sich

$$\Delta H_{\text{Diss}} = 31.1 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Diss}} = 35.8 \pm 0.4 \text{ e.u.}$$

Die Dissoziationsenthalpie liegt also gerade zwischen den für *meso*-2 und DL-2 gemessenen Aktivierungsenthalpien (s. Tab. 1) und bestätigt, daß die zentrale CC-Bindung im aktivierten Zustand bereits vollständig gespalten ist und daß daher die Rückreaktion der Bindungsdissoziation (k_{-1}), die Rekombination der Radikale **3** zu *meso*- bzw. DL-2, ohne Aktivierungsenthalpie ΔH_{-1}^* verlaufen muß¹⁹⁾. Die *capto-dativen Radikale 3 sind demnach kinetisch nicht stabilisiert* und benehmen sich in dieser Hinsicht wie einfache oder konjugierte Radikale^{19,20)}, die nicht durch extrem sperrige Gruppen substituiert sind²¹⁾. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis haben *Sustmann* und *Viehe* kürzlich durch kinetische ESR-Spektroskopie diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung einer Reihe einfacher capto-dativer Radikale festgestellt²²⁾.

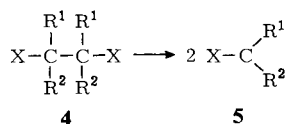
Beachtenswert ist die Dissoziationsentropie, die mit fast 36 e.u. in der erwarteten Größenordnung liegt²³⁾, obwohl die Aktivierungsentropie der Dissoziation von *meso*- und DL-2 bei Null lag (s. Tab. 1). Daraus folgt, daß im Übergangszustand der Dissoziation die beiden Radikale **3** noch sehr dicht beieinander sind und daß sie ihre freie Beweglichkeit erst anschließend erreichen. Die Dissoziationsreaktion ist demnach zweistufig

fig über primäre Bildung von Radikalkomplexen zu formulieren, in denen die zentrale CC-Bindung von **2** bereits gespalten ist. Die Komplexe dürften eine Sandwich-artige Struktur besitzen, wie wir sie früher auch für 1-Arylneopentyl-Radikale postuliert haben¹⁹⁾ und wie sie gelegentlich schon in der Literatur diskutiert wurden²⁰⁾. Der in dieser Arbeit festgestellte große Unterschied von ΔS^\ddagger und ΔS_{Diss} scheint uns ein besonders überzeugendes Indiz für das intermediäre Auftreten von Radikalkomplexen zu sein. Da aus *meso*- und DL-**2** primär diastereomere Komplexe etwas unterschiedlicher Entropie entstehen dürften¹⁹⁾, wird auch die oben diskutierte Diskrepanz zwischen ΔS^\ddagger und dem Unterschied an Grundzustandsentropie von *meso*- und DL-**2** verständlich.

Es ist plausibel, daß derartige Radikalkomplexe zwischen capto-dativen Radikalen eine besondere Rolle spielen, weil durch deren Gruppen attraktive Wechselwirkungen besonders ausgeprägt sein sollten. Ikegami und Mitarbb.²⁴⁾ postulierten jüngst bei der Dimerisierung von 1-Methyl-2-(methoxycarbonyl)pyridinyl-Radikalen die primäre Bildung eines Radikalpaar- π -Komplexes durch den direkten kinetischen Nachweis der zweistufig verlaufenden Dimerisierung.

Thermodynamische Stabilisierung von **3**

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß sich radikalstabilisierende Substituenteneffekte aus dem systematischen Studium der Aktivierungsparameter homolytischer Spaltungsreaktionen von CC-Bindungen einer Verbindungsklasse bei variierender Grundzustandsspannung ermitteln lassen¹⁰⁾. Im einfachsten Fall bedient man sich symmetrisch mit X-Substituenten substituierter Ethane **4**, für deren freie Aktivierungsenthalpien lineare Beziehungen zur Grundzustandsspannung gefunden wurden. In Abb. 3 sind die dabei für X = Alkyl und Phenyl erhaltenen Beziehungen graphisch aufgetragen.



Da der sterische Effekt in beiden Reihen offenbar quantitativ gleich wirkt – die Steigung der beiden Beziehungen stimmt nahezu überein – bleibt als Interpretation der Parallelverschiebung der beiden Beziehungen nur die unterschiedliche Stabilisierung der entstehenden Radikale durch Phenyl- bzw. Alkylgruppen. Aus den Achsenabschnitten in Abb. 3 berechnet sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen mittleren Aktivierungsentropien der beiden Reihen^{16,26)} eine Änderung der Resonanzenergie von **5** um $9.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, wenn X = CH₃ gegen X = C₆H₅ ausgetauscht wird. In analoger Weise wurden die in Tab. 2 angegebenen Resonanzenergien für die Radikale R- $\dot{\text{C}}\text{XY}$ ermittelt, die mit Lit.-Werten in guter Übereinstimmung sind. Für den α -Cyan-Substituenten ergeben sich $5.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Stabilisierungsenergie, für die α -Methoxygruppe $\approx 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Anwesenheit von zwei stabilisierenden Substituenten in den α, α -Dicyanalkyl-Radikalen führt zu einer Stabilisierung, die nur geringfügig unter dem erwarteten additiven Substituenteneffekt liegt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit gestatten nun die Berechnung der Resonanzstabilisierung der Radikale **3**, für die man bei additiver Substituentenwirkung $9.0 + 5.5 + 1.5$

= $16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Stabilisierungsenthalpie erwartet. Aus den experimentellen Ergebnissen von Tab. 3 entnimmt man eine Stabilisierungsenthalpie von $16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für 3. Die capto-dative Substitution in 3 führt demnach zu einem dem additiv erwarteten Wert entsprechenden Substituenteneffekt.

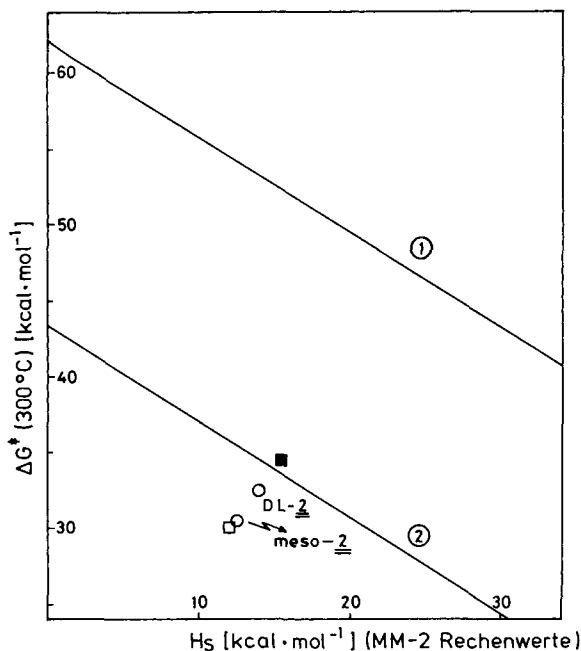


Abb. 3. Korrelationen zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse ΔG^\ddagger (300°C) und der Spannungsenthalpie H_{sp} der Verbindungen 4

Kurve 1: X, R^1 , R^2 = Alkyl: $\Delta G^\ddagger = 62.4 \pm 0.7 - 0.64 \pm 0.03 H_{sp}$ [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]²⁵⁾
 Kurve 2: X = C_6H_5 , R^1 , R^2 = Alkyl: $\Delta G^\ddagger = 43.3 \pm 2.3 - 0.64 \pm 0.11 H_{sp}$ [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]¹⁶⁾
 □ : 2; X = CN, R^1 = C_6H_5 , R^2 = CH_3 ; DL-Form²⁶⁾
 ■ : X = CH_3O , R^1 = C_6H_5 , R^2 = C_2H_5 ; meso-Form¹⁾

Tab. 2. Resonanzenergien [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$], von $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{XY}$ mit den entsprechenden Methylverbindungen $\text{R}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ als Bezugssystem

X	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	CN
Y	CH_3	C_6H_5	CN	OCH_3	CN
Resonanzenergie	$\equiv 0$	9.0	5.5	10.5	9.1
Literatur	10,25)	16)	26)	1)	27)

Qualitativ läßt sich auch aus dem $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Diagramm in Abb. 3 erkennen, daß kein über das Additive hinausgehender Substituenteneffekt in 3 auftritt. Wegen der stark unterschiedlichen ΔS^\ddagger -Werte ist aber der direkte ΔH^\ddagger Vergleich besser.

Wir haben zusätzlich noch den capto-dativen Substituenteneffekt auf die Bindungsstärke der tertiären C-H-Bindung in 1 bestimmt, indem wir die Bildungsenthalpie von

Tab. 3. Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Spannungsenthalpie H_{sp} vergleichbar substituierter Ethane
$$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{X}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-\text{X}$$

X	Y	H_{sp} a) [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]
Alkyl	Alkyl ^{b)}	12.0	47.1
C ₂ H ₅	OCH ₃ ¹⁾	11.7	44.0
CH ₃	CN ²⁶⁾	12.3	36.1
NC	OCH ₃	12.8	32.1

a) Mit dem Kraftfeld MM 2 bestimmte Werte. – b) Dieser Wert wurde aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Beziehung durch Interpolation für $H_{sp} = 12.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ entnommen.

1 aus der Verbrennungsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie zu $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 6.34 \pm 0.56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt haben. Aus der Bildungsenthalpie von *meso*-2 (40.6 kcal · mol⁻¹) und der Dissoziationsenthalpie von *meso*-2 (32.1 kcal · mol⁻¹, s. Tab. 1) errechnet sich für das Radikal 3 die Bildungsenthalpie

$$\Delta H_f^\circ(\text{g})(3) = \frac{(40.6 + 32.1)}{2} = 36.4 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Daraus folgt für die C–H-Bindungsenthalpie in 1

$$[\text{BDE}]_{\text{C-H in 1}} = -6.34 + 36.4 + \Delta H_f^\circ(\text{H}^\cdot) = 82.2 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Vergleicht man diesen Wert mit der Bindungsenthalpie des tert. Wasserstoffs in Isobutan

$$\text{BDE}[(\text{CH}_3)_3\text{C-H}] = 95.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 28)}$$

so ergibt sich zwischen den beiden Bindungsenthalpien ein Unterschied von 12.8 kcal · mol⁻¹. Diese Differenz ist der Resonanzenthalpie des capto-dativen Radikals 3 zuzuschreiben. Dieser experimentell abgeleitete Wert liegt fast 4 kcal · mol⁻¹ unter der additiv errechneten Radikalstabilisierung von 3. Demnach läßt sich für das Radikal 3 auch *keine thermodynamische capto-dative Stabilisierung feststellen*.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. D. Hunkler für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. J. Wörth für die Massenspektren. Fräulein P. Faller und Herrn E. Hickl gilt unser Dank für die Durchführung der thermochemischen Messungen.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt: IR-Spektrometer 421, Perkin-Elmer; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer EM 360 und EM 390, Fa. Varian; UV-Spektrometer PMQ III Zeiss mit thermostatisiertem Küvettenhalter, Tandemküvette und Kontrolle der Innentemperatur durch eine Diode; Massenspektrometer 4000, Finnigan, mit 24-m-Glaskapillare, 1% Carbowax, oder 50-m-Glaskapillare, SE 30, zur GC-MS-Kopplung; ESR-Spektrometer B-ER 420, Bruker, mit Rechteckresonator TE 102, Temperiereinheit und angeschlossenen Tischrechner HP 9835 A, Hewlett-Packard. – Quantitative Gaschromatographie: Fraktometer F 20 Perkin-Elmer mit FID und Integration Minigrator, Spectra-Physics, unter Verwendung gepackter Säulen, Thermostatisierung mit Ultrathermostat NB-315 der Fa. Lauda, elektronische Regler.

meso- und *DL*-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (*meso*- und *DL*-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutandinitril) (2)

α -Cyanbenzyl-benzolsulfonat: 53 g (0.50 mol) frisch dest. Benzaldehyd und 88 g (0.50 mol) Benzolsulfonylchlorid wurden in einem verschlossenen Kolben mit 32.5 g (0.50 mol) KCN und 100 ml Wasser 3 h bei 0–5°C gerührt. Der abgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit 15 ml Wasser gewaschen und in 250 ml Ethanol/Aceton/Ether (2:2:1) gelöst. Nach Filtrieren versetzte man mit 150 g zerstoßenem Eis und ließ bei 0–5°C auskristallisieren. Man isolierte 86 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 56°C (Lit.²⁹) 54–56.5°C; Lit.³⁰) 63°C).

α -Methoxybenzylcyanid (α -Methoxybenzylacetoneitril) (1): Die Lösung von 10.8 g (39.6 mmol) α -Cyanbenzyl-benzolsulfonat in 60 ml absol. Methanol wurde 18 h bei 25°C aufbewahrt und dann im Rotationsverdampfer eingengt. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung 3–4 mal mit Ether extrahiert, die organische Phase mit 5proz. Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und zweimal destilliert. Ausb. 2.6 g (45%) mit Sdp. 116–118°C/12 Torr (Lit.³⁰) 99–100°C/8 Torr). Für die Verbrennungskolorimetrie wurde eine Probe in einer 50-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert: Sdp. 49.5°C/0.15 Torr; $n_D^{20} = 1.5075$; $n_D^{21} = 1.5068$ (Lit.³⁰) $n_D^{20} = 1.5073$). Die Reinheit war laut GC 99.95% (25-m-Glaskapillare, SE 30, 140°C; Retentionszeit 9 min). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4/TMS): $\delta = 3.25$ (s, 3H), 4.81 (s, 1H), 7.02 (5H).

2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (2): 14.5 g (98.6 mol) **1** wurden unter Stickstoff 7 h mit 26 g (178 mmol) Di-*tert*-butylperoxid in 70 ml Chlorbenzol unter Rückfluß gekocht. Aus der abgekühlten Lösung schieden sich innerhalb 12 h 2.3 g Kristalle mit Schmp. 195–198°C ab. Nach Entfernen des Solvens im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mit Ether behandelt, wobei 2.95 g Kristalle mit Schmp. 158–163°C ungelöst blieben. Durch teilweises Einengen der Mutterlauge und Zusatz von *n*-Hexan erhielt man weitere 600 mg Substanz mit Schmp. 160–165°C.

Das höher schmelzende *meso*-2 wurde aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g mit Schmp. 201–203°C (Lit.¹³) 203°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.27$ (s, 6H), 7.37 (s, 10H). – Das tiefer schmelzende *DL*-2 wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung heiß filtriert und nach Abkühlen durch Zusatz von wenig Ether/*n*-Hexan (1:1) zur Kristallisation gebracht. Ausb. 3.5 g mit Schmp. 160–163°C (Lit.¹³) 162°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.42$ (s, 6H), 6.87–7.43 (m, 10H). – Nach dem NMR-Spektrum enthielt die Probe noch 10% der *meso*-Form. Die Gesamtausbeute ließ sich durch Verwendung eines vierfach molaren Überschusses an Peroxid noch steigern.

Kinetik der Thermolyse von meso- und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (2): Versuche, die Kinetik der Thermolyse durch GC-^{25–27}) oder durch DSC-Messungen^{26,31,32}) zu verfolgen, scheiterten. Deshalb wurde die Zerfallsgeschwindigkeit nach der Radikalabfangmethode mit ca. hundertfachem Überschuß an Radikalgenerator¹⁷) durchgeführt. Als Abfänger

verwendeten wir das Koelsch-Radikal¹⁸⁾, dessen Stabilität bei der Meßtemperatur während einer Periode der Meßdauer unabhängig geprüft wurde. Die Versuche wurden in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol durchgeführt und wie früher beschrieben¹⁷⁾ ausgewertet. Die Berechnung der Aktivierungsparameter erfolgte wie üblich mit dem Rechenprogramm KINETIC 80³³⁾ (Ergebnisse in Tab. 1).

In einem zusätzlichen Versuch bei 109.6° wurde Iod als Abfänger und 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol/Amylalkohol (2:1) als Solvens verwendet. Trotz etwas stärkerer Streuung der Meßpunkte konnte $k_1 = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in Übereinstimmung mit den Messungen der Tab. 1 bestimmt werden.

Produktanalysen der Thermolysereaktion von DL-2: 24.5 mg DL-2 wurden in 1 ml Mesitylen/Thiophenol (1:1) unter N₂ in einer Ampulle 42 min auf 161.5 ± 0.5°C erhitzt. Durch Retentionszeitvergleich mit einer unabhängigen Probe und durch GC-MS-Analyse wurde als Hauptprodukt α -Methoxybenzylcyanid (**1**) nachgewiesen. Als Nebenprodukt entstand laut GC-MS-Analyse α -Methoxy- α -(phenylthio)benzylcyanid. Die quantitative GC-Bestimmung erfolgte mit *n*-C₁₃H₂₈ als internem Standard auf einer gepackten, mit 10% DS 200 belegten 2-m-Stahlsäule bei 140°C. 1: 1.88 mol/mol Dinitril **2** (94%). α -Methoxy- α -(phenylthio)benzylcyanid: 6%.

Bei höherer Temperatur wurde im GC noch eine weitere Substanz, vermutlich Diphenyldisulfid, nachgewiesen.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen meso- und DL-2: Es wurden jeweils 30 mg *meso*-**2** in 0.3 ml 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol in kleinen Ampullen gelöst. Dann wurde mehrfach entgast und unter N₂ abgeschmolzen. Die Proben wurden bei den in Tab. 4 angegebenen Temperaturen jeweils 10 Halbwertszeiten der Thermolyse äquilibriert. Nach Zusatz von 0.2 ml Chlorbenzol zur Verbesserung der Löslichkeit wurden die Proben in NMR-Röhrchen umgefüllt und die Konzentrationen der beiden Diastereomeren aus den Intensitätsverhältnissen der Signale der Methoxyprotonen berechnet (Ergebnisse in Tab. 4).

Tab. 4. Äquilibrierung von *meso*- und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol

$T [^\circ\text{C}]$	160	179	190	210
$K = \frac{[\text{DL}]}{[\text{meso}]}$	1.38	1.53	1.59	1.67

Aus den Daten errechnet sich für das Gleichgewicht

$$\Delta H(\text{DL}) - \Delta H(\text{meso}) = \Delta H_{\text{Glg}} = 1.34 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{DL}) - \Delta S(\text{meso}) = \Delta S_{\text{Glg}} = 3.8 \pm 0.2 \text{ e. u.}$$

*ESR-spektroskopische Bestimmung der Dissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} und der Dissoziationsentropie ΔS_{Diss} von **2**:* Das Gleichgewicht zwischen 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**2**) und den α -Cyan- α -methoxybenzyl-Radikalen (**3**) wurde in Diphenylether bei 177–237°C untersucht. Dazu wurden ca. 0.2 ml einer 0.184 M Lösung von DL-**2** in einem Probenröhrchen (ca. 2.5 mm Innendurchmesser) entgast und unter N₂ im Rechteckresonator des ESR-Spektrometers thermostatisiert. Innerhalb des gewählten Temperaturbereichs ergaben sich ESR-Signale von **3**, deren Intensität über mindestens 10 min konstant blieb. Oberhalb 237°C nahm die Signalintensität so schnell ab, daß Messungen der Gleichgewichtskonzentration an **3** nicht möglich waren. Die Radikale ließen sich anhand des Kopplungsmusters im hochaufgelösten Spektrum (6.3 · 10⁻³ mT) bei 235°C identifizieren (Abb. 2 und Tab. 5). Die Konzentration von **3** wurde anhand der Signalhöhe „peak to peak“ des übermodulierten Spektrums (1 mT) durch Vergleich mit

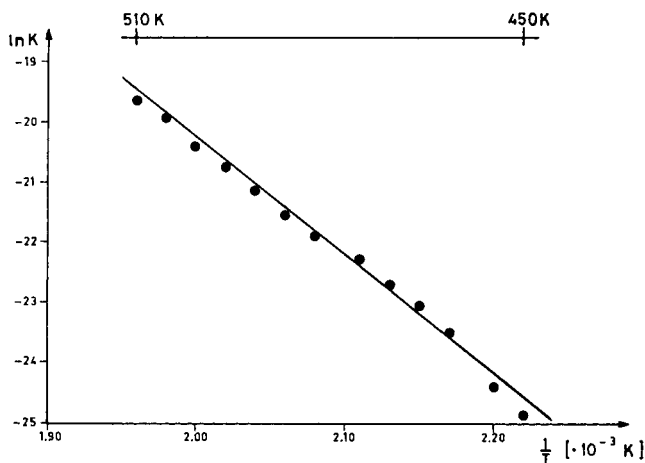


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten K von 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**2**) in Diphenylether

Tab. 5. Hyperfeinkopplungskonstanten des α -Cyan- α -methoxybenzyls (**3**) und des α -Cyan- α -(tri-deuteriomethoxy)benzyls (**3a**) in Diphenylether bei 235 K^{a)} [mT]

	a_p^H	a_m^H	a_o^H	a_{CN}^N	$a_{CH_3}^H$	$a_{CD_3}^D$
3	(0.6)	0.124	(0.5)	0.248	0.166	—
3a	(0.6)	0.124	(0.5)	0.249	—	0.022

^{a)} Die Kopplungskonstanten wurden durch manuelle Analyse der Spektren und Vergleich mit der Autokorrelationsfunktion des digitalisierten Spektrums ermittelt. Eine Simulation steht noch aus.

Tab. 6. Messungen des Dissoziationsgleichgewichts von 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**2**) durch ESR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung des α -Cyan- α -methoxybenzyls (**3**)

T [K]	Hptp ^{a)} [mm]	K [10^{-11}]	T [K]	Hptp ^{a)} [mm]	K [10^{-11}]
450	30	2.64	485	114	44.3
455	37	4.11	490	138	65.8
460	45	6.17	495	166	97.5
465	56	9.79	500	195	138
470	65	13.5	505	244	218
475	79	20.2	510	280	294
480	96	30.7			

^{a)} Peakhöhe des ESR-Signals von **3** (siehe Text): Mikrowellenleistung 200 mW/–20 dB; Mod. 100 KHz, 1 mT; konstante Verstärkung ($8 \cdot 10^{+5}$) sowie konstante Schreiberempfindlichkeit.

der Signalhöhe des Sekundärstandards „strong pitch“ ermittelt. In Vergleichsmessungen wurde nachgewiesen, daß unter den angewandten Bedingungen diese Signalhöhe der durch zweifache Integration erhaltenen Signalfäche direkt proportional war. Als Primärstandard zur Bestimmung

der absoluten Konzentration diente eine $7.34 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von Di-*tert*-butylnitroxid in Benzol. Unter Berücksichtigung des Curieschen Gesetzes ergaben sich die in Tab. 6 zusammengestellten Konzentrationen an **3**. Die daraus errechneten Gleichgewichtskonstanten (bzw. $\ln K$) zeigten den erwarteten linearen Zusammenhang mit der reziproken Meßtemperatur ($1/K$) (Abb. 4), aus dem folgende Reaktionsdaten errechnet wurden:

$$\Delta H_{\text{Diss}} = 31.08 \pm 0.77 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Diss}} = 35.8 \pm 0.4 \text{ e. u.}$$

*Bestimmung der Bildungsenthalpie ΔH_f^0 von α -Methoxybenzylcyanid (**1**) und meso-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (meso-2):* Das verwendete isoperibole Kalorimeter und die Arbeitsweise wurden bereits beschrieben^{34,35}. Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgte durch Eichungen mit Benzoesäure (NBS, SRM 39i) zwischen den Meßserien³⁴. Die Proben von **1** mußten wegen ihrer Flüchtigkeit vor der Verbrennung in Tütchen aus Polyester-Folie (Mylar, DuPont) eingeschweißt werden. Die Verbrennungsenergie der verwendeten Folie wurde zuvor bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit mit der bekannten³⁶) Funktion zur Korrektur benutzt.

Tab. 7. Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	C_p (25°C) ^{a)} [cal · K ⁻¹ · g ⁻¹]	d (20°C) [g · cm ⁻³]	(dv/dT) [mm ³ · g ⁻¹ · K ⁻¹]	u_c^0 [cal · g ⁻¹]
meso-2	0.25	1.02 ^{b)}	0.1 ^{d)}	—
1	0.25	1.009 ^{c)}	1.0 ^{d)}	—
Paraffinöl	0.20	0.88	0.85	-10975.1 ± 1.9 ³⁴⁾
Mylar-Folie ^{e)}	0.315	1.38	0.1 ^{d)}	-5479.7 ± 1.1 ^{f)}
Baumwolle	0.40	1.52	1.0	-4050

^{a)} Gemessen mit DSC. — ^{b)} Gemessen nach der Schwebemethode³⁴⁾. — ^{c)} Mit einem Pyknometer bestimmt. — ^{d)} Geschätzt. — ^{e)} Fa. DuPont, Summenformel [CH_{0,8}O_{0,4}]. — ^{f)} Bezogen auf die trockene Folie³⁶⁾.

Als Hilfssubstanz zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung von **1** wurde Paraffinöl (UVASOL, Merck) verwendet, dessen Verbrennungsenthalpie ebenfalls zuvor bestimmt wurde³⁴⁾. Die Resultate der Verbrennungsexperimente enthält Tab. 9 und die daraus abgeleiteten Standardbildungsenthalpien Tab. 8.

Tab. 8. Standardbildungsenthalpie für die Gasphase ($\Delta H_f^0(g)$) von meso-2 und **1** als Resultat der thermochemischen Messungen^{a)} [kcal · mol⁻¹]

	$\Delta H_f^0(c)^b)$	$\Delta H_f^0(l)^b)$	ΔH_m	ΔH_v	$\Delta H_f^0(g)$	EFF
meso-2	5.59 (± 0.45)	—	≈ 6 ^{c)}	29 ^{d)}	40.6	39.2
1	—	-8.45 (± 0.15)	—	14.79 ^{e)} (± 0.55)	6.34 (± 0.56)	—

^{a)} Standardabweichung in Klammern. — ^{b)} Siehe Tab. 9. — ^{c)} Schmilzt unter Zersetzung. — ^{d)} Abgeschätzt aus ΔH_v von **1** und Inkrementregeln¹⁵⁾. — ^{e)} Siehe Tab. 10.

Tab. 8. enthält auch die Verdampfungsenthalpie von **3**. Diese wurde aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes, welcher mit der Überführungsmethode³⁵⁾ (Tab. 10) gemessen wur-

Tab. 9. Resultate der Verbrennungsexperimente von *meso*-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (*meso*-2) und α -Methoxybenzylcyanid (1)

	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2	<i>meso</i> -2
$m(\text{Sub.})$ [g] (i. Vak.)	0.217267	0.433308	0.447557	0.442279	0.429836		
$m(\text{Mylar})$ [g] ^{a)}	—	—	—	—	—	—	—
$m(\text{Öl})$ [g]	0.019863	0.024765	0.033736	0.030524	0.018756		
$m(\text{Faden})$ [g]	0.000414	0.000435	0.000400	0.000449	0.000425		
ΔT_c [K] ^{b)}	0.85074	1.62302	1.71508	1.68096	1.58028		
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c)$ [cal]	-1889.39 ^{e)}	-3604.54 ^{e)}	-3809.01 ^{e)}	-3733.23 ^{e)}	-3509.63 ^{e)}		
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c)$ [cal] ^{e)}	-3.01	-5.90	-6.24	-6.10	-5.63		
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ [cal]	3.18	6.41	5.75	6.33	5.89		
$\Delta E(\text{Korr. Standard Bedg.})$ [cal] ^{d)}	1.06	2.15	2.26	2.22	2.12		
$-m\Delta u_c(\text{Mylar})$ [cal]	—	—	—	—	—		
$-m\Delta u_c(\text{Öl})$ [cal]	218.00	271.80	370.26	335.01	205.85		
$-m\Delta u_c(\text{Faden})$ [cal]	1.68	1.76	1.62	1.82	1.72		
$\Delta u_c(\text{Sub.})$ [cal · g ⁻¹]	-7677.0	-7680.0	-7674.7	-7672.6	-7675.4		mittel:
$\Delta H_c(\text{Sub.})$ [kcal · mol ⁻¹]	-2245.34	-2246.21	-2244.65	-2244.05	-2244.87		-2245.02
$\Delta H_f(\text{Sub.})$ [kcal · mol ⁻¹]	5.91	6.77	5.21	4.61	5.43		(± 0.36), 5.59

Tab. 9 (Fortsetzung)

	meso-1	meso-1	meso-1	meso-1	meso-1	meso-1	meso-1
$m(\text{Sub.})$ [g] (i. Vak.)	0.642334	0.639804	0.628149	0.628149	0.628149	0.621785	
$m(\text{Mylar})$ [g] ^{a)}	0.030244	0.034491	0.029530	0.029530	0.030600	0.027372	
$m(\text{Öl})$ [g]	—	—	—	—	—	—	
$m(\text{Faden})$ [g]	0.000338	0.000559	0.000612	0.000612	0.000308	0.000562	
Δt_c [K] ^{b)}	2.32804	2.32847	2.27614	2.27614	2.20379	2.24971	
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta t_c)$ [cal]	-5170.04 ^{d)}	-5171.00 ^{d)}	-5054.79 ^{d)}	-5054.79 ^{d)}	-4894.12 ^{d)}	-4996.09 ^{d)}	
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta t_c)$ [cal] ^{c)}	-8.24	-8.34	-8.04	-8.04	-7.75	-8.02	
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ [cal]	10.50	9.65	10.01	10.01	9.56	10.12	
$\Delta E(\text{Korr. Standard Bedg.})$ [cal] ^{d)}	3.10	3.11	3.02	3.02	2.92	2.98	
$-m\Delta v_c(\text{Mylar})$ [cal]	165.73	189.00	161.81	161.81	167.68	149.99	
$-m\Delta v_c(\text{Öl})$ [cal]	—	—	—	—	—	—	
$-m\Delta v_c(\text{Faden})$ [cal]	1.61	2.27	2.48	2.48	1.25	2.28	
$\Delta u_c(\text{Sub.})$ [cal · g ⁻¹]	-7779.2	-7775.5	-7776.8	-7776.8	-7777.8	-7781.2	mittel:
$\Delta H_c(\text{Sub.})$ [kcal · mol ⁻¹]	-1145.59	-1145.05	-1145.24	-1145.24	-1145.39	-1145.89	-1145.43
$\Delta H_f(\text{Sub.})$ [kcal · mol ⁻¹]	-8.29	-8.83	-8.64	-8.64	-8.48	-7.99	(±0.14), -8.45

a) $m(\text{Mylar}) = m(\text{feucht}) [1 - 4.62 \cdot 10^{-6} \cdot \text{rel. Luftfeuchtigkeit in } \%]$ ³⁶⁾. — b) $\Delta t_c = t_f - t_i + \Delta t_{\text{Korr.}}$. — c) $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta t_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(t_i - 25^\circ\text{C}) + \varepsilon^f(\text{cont})(25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{Korr.}})$. — d) Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit.³⁷⁾ $t_h = 25^\circ\text{C}$; $V(\text{Bombe}) \approx 0.3004 \text{ l}$; $p^i(\text{Gas}) = 30.00 \text{ atm}$ (30.40 bar); $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 0.98 \text{ g}$; $E_{\text{Zünd.}} = 0.52 \text{ cal}$; $t_i = 22.9 - 23.8^\circ\text{C}$; $m(\text{Platin}) = 12.77 \text{ g}$. — e) $\varepsilon(\text{calor}) = 2220.89 \pm 0.18 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ (±0.0081%). — f) $\varepsilon(\text{calor}) = 2220.77 \pm 0.10 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ (±0.0045%).

de, bestimmt. Als Trägergas wurde N_2 benützt. Alle Versuche zur Messung der Sublimationsenthalpie von *meso*-2 scheiterten an dessen geringer Flüchtigkeit und geringer thermischer Stabilität. Die Verdampfungsenthalpie läßt sich jedoch wegen der allgemeinen Verlässlichkeit von Additivitätsregeln¹⁵⁾ recht gut abschätzen. Für die Schmelzenthalpie von *meso*-2 läßt sich mit Differential-Scanning-Kalorimetrie nur ein grober Wert ermitteln, weil der Schmelzprozeß von der Thermolyse begleitet wird. Die aufgenommene Wärmemenge war deshalb von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig (bei 2.5 K/min 11.2 kcal · mol⁻¹, bei 20 K/min 9.1 kcal · mol⁻¹). Demnach liefert die Thermolyse einen endothermen Beitrag (vgl. auch Dissoziationsgleichgewicht), und die Schmelzenthalpie selbst liegt deutlich unter diesen Meßwerten.

Tab. 10. Überführte Substanzmengen an 1 im gesättigten Gasstrom als Funktion der Temperatur^{a)}

Substanz	T [°C]	mg/l N ₂
3	41.3	1.53
	50.1	3.35
	58.8	5.95
	70.5	11.4
	78.7	20.5

^{a)} Methode siehe Lit.³⁵⁾; die Meßwerte waren von der Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0.5–4 l/h unabhängig.

Tab. 11. Daten zur Kraftfelderweiterung für das Programm MM 2^{a)} zur Berechnung von 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (2)

9	1	6	17
2	2	2	9.2
1	2	5	9.2
1	2	2	9.2
1	2	1	9.2
2	2	5	9.2
5	2	5	9.2
2	1	11	-.086
4	1	6	13
4	1	6	20
2	2	8.0667	1.390
2	2	2	.43
1	2	2	.45
2	2	5	.36
4	1	6	.70
4	1	6	.70
4	1	6	.70
1	1-	.004	.000
1	5-3.	205	-2.565
1		.078	.405
2		-.707	-.300
3		-1.51	-2.355
1	20.	0	0.0
2	26.	10	5.62
2	5-3.	68	-2.34
43		-1.79	-2.355
44		1.06	.405
45		-0.78	-0.30
4			
4	10	30.25	30.54
1	6	-16.75	-14.78
10		1.11	0.58
11		-3.17	-2.84
12		-4.60	-2.47

^{a)} Lit.^{38b)}; das aufgelistete Kartenpaket entspricht der Karte 9*

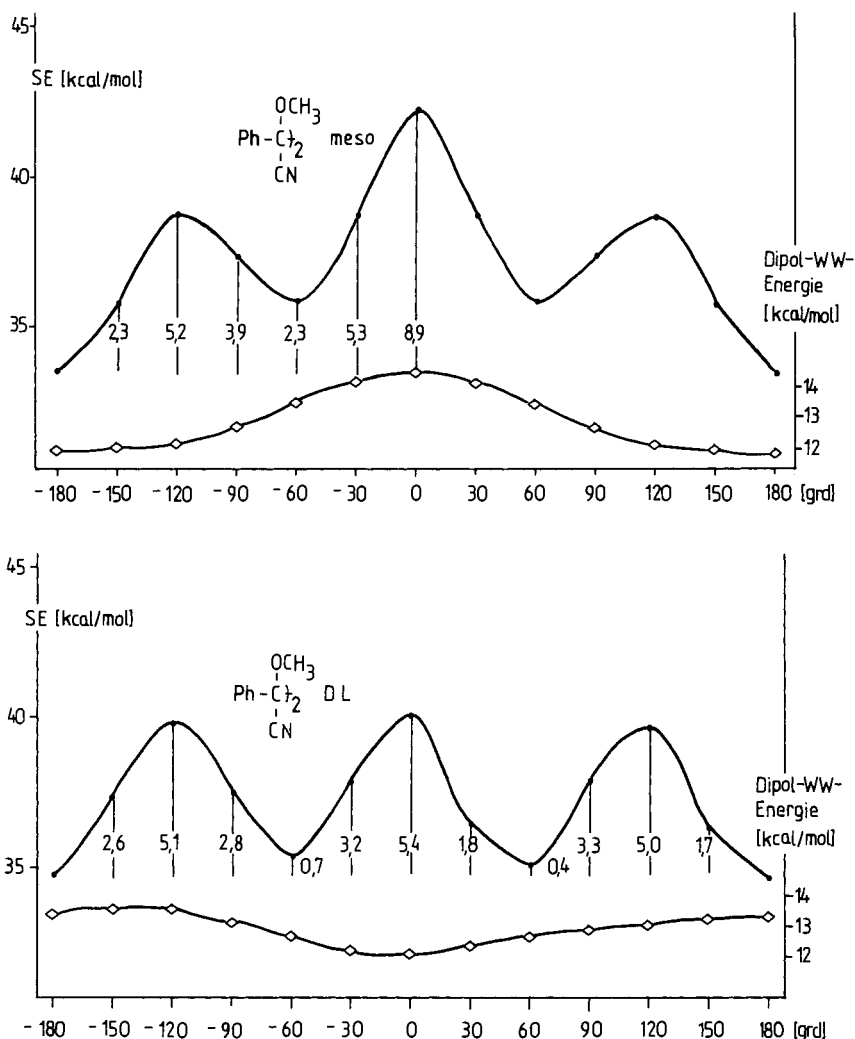


Abb. 5. Änderung der Gesamtenergie (dargestellt als sterische Energie SE) und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie von *meso*- (oben) und DL-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (2) (unten) bei der Rotation um die zentrale C-C-Bindung

Kraftfeldberechnungen wurden mit Allingers MM 2-Kraftfeld für Alkane³⁸⁾ durchgeführt, das auf Alkylbenzole³⁹⁾, Bernsteinsäuredinitrile²⁷⁾ und Pinakolether¹⁾ erweitert war. Die Berechnungen wurden mit dem Programm MM 2 ausgeführt^{38b)}, und es wurde jeweils die Kraftfelderweiterung entsprechend Tab. 11 eingelesen. Die Berechnung der Spannungsenthalpie folgte nicht der Konvention des Programms MM 2, sondern dem Formalismus von v. R. Schleyer⁴⁰⁾. Den Gruppeninkrementen für den ungespannten Referenzwert für Alkane wurden analoge Inkremente für Phenylgruppen³⁹⁾, Nitrilgruppen²⁷⁾ und Ethergruppen¹⁾ hinzugefügt und als Bindungs- und Verzweigungsinkremente eingelesen (s. Tab. 11)⁴¹⁾.

Die Rotationspotentiale wurden mit der DRIVER-Option = $-1^{38b)}$ errechnet und sind für beide Diastereomeren in Abb. 5 wiedergegeben.

- 1) 4. Mittteil.: *H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 185.
- 2) 2a) *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella* und *Z. Janousek*, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979), und zit. Lit. – 2b) *A. De Mesmaeker, L. Vertommen, R. Merényi* und *H. G. Viehe*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 69.
- 3) 3a) *M. J. S. Dewar*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3353 (1952). – 3b) *E. M. Kosower* und *E. J. Puziomek*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5515 (1964). – 3c) *R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky* und *F. Soti*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1422; *A. R. Katritzky* und *F. Soti*, ebenda 1427. – 3d) *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol* und *N. Negoita*, *Tetrahedron* **23**, 4661 (1967); *A. T. Balaban*, *Rev. Roum. Chem.* **16**, 725 (1971); *A. T. Balaban, M. T. Caproiu, N. Negoita* und *R. Baican*, *Tetrahedron* **33**, 2249 (1977). – 3e) *K. D. Gundermann* und *E. Röhrli*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1661. – 3f) *T. H. Koch, J. A. Olesen* und *J. DeNiro*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7285 (1975). – 3g) *H. G. Aurich, E. Deutschle* und *W. Weiss*, *J. Chem. Res.* **1977**, 3455; *H. G. Aurich* und *E. Deutschle*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 719.
- 4) 4a) *D. Crans, T. Clark* und *P. v. R. Schleyer*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3681. – 4b) *M. Klessinger*, *Angew. Chem.* **92**, 937 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 908 (1980). – 4c) *G. Leroy, D. Peeters, C. Wilante* und *M. Khalil*, *Nouv. J. Chem.* **4**, 403 (1980).
- 5) Für eine Zusammenfassung der älteren Literatur s. *Ch. Walling*, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley, New York, 1957.
- 6) *S. z. B. C. Rüchardt*, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970); *C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner* und *E. Schacht*, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 4, Special Lectures, S. 223, Butterworths, London 1971; *C. Rüchardt*, *Mechanismen Radikalischer Reaktionen*, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag Opladen 1975; *Uspekhi Khim.* XLVII, 2014 (1978).
- 7) *S. z. B. I. Fleming*, *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; *K. Fukui*, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- 8) *C. Rüchardt*, *Top. Curr. Chem.* **88**, 1 (1980); *C. Rüchardt*, *Zh. Vsés. Khim. Obshchest* **24**, 121 (1979) [*Chem. Abstr.* **91**, 4705 (1979)].
- 9) *S. z. B. J. M. Tedder*, *Angew. Chem.* **94**, 433 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 401 (1982).
- 10) *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980).
- 11) 11a) *L. Stella, F. Pochat* und *R. Merényi*, *Nouv. J. Chim.* **5**, 55 (1981). – 11b) *R. W. Bennett, D. L. Wharry* und *T. H. Koch*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2345 (1980); *R. C. Haltiwanger, T. H. Koch, J. A. Olesen, C. S. Kim* und *N. K. Kim*, ebenda **99**, 6327 (1977). – 11c) *D. R. Arnold* und *M. Yoshida*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1203; *W. J. Leigh* und *D. R. Arnold*, *Can. J. Chem.* **59**, 609 (1981); *W. J. Leigh, D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys* und *P. Ch. Wong*, ebenda **58**, 2537 (1980).
- 12) *J. Mathieu* (Herausg.), *New Concepts of Free Radicals in Chemistry and Biology*, Table Ronde Roussel-UCLAF No. 41; Roussel-UCLAF, Romainville, Fr. 1981.
- 13) *E. O. Fischer* und *S. Riedmüller*, *Chem. Ber.* **109**, 3358 (1976).
- 14) *S. z. B. 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).
- 15) *M. Ducros, J. F. Gruson* und *H. Sannier*, *Thermochim. Acta* **36**, 39 (1980).
- 16) *S. z. B. G. Kratt, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 17) 17a) *H.-D. Beckhaus, J. Schoch* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **109**, 1369 (1976). – 17b) *C. Rüchardt* und *H.-J. Quadbeck-Seeger*, *Chem. Ber.* **102**, 3525 (1969).
- 18) *R. Kuhn* und *F. A. Neugebauer*, *Monatsh. Chem.* **95**, 2 (1964).
- 19) *S. hierzu K. H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, H. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnering* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **116**, 1787 (1983).
- 20) *M. J. Gibian* und *R. C. Corley*, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973); *H. Langhals* und *H. Fischer*, *Chem. Ber.* **111**, 543 (1978).
- 21) *G. D. Mendenhall, D. Griller* und *K. U. Ingold*, *Chem. Brit.* **1974**, 248; *D. Griller* und *K. U. Ingold*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).

- 22) H.-G. Korth, R. Sustmann, R. Merényi und H. G. Viehe, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1983**, 67.
- 23) ^{23a)} Die Bildung von *tert*-Butylradikalen ($\Delta S^\circ = 76$ e. u. ^{28b)}) aus seinem Dimeren ($\Delta S^\circ = 112$ e. u. ^{23b)}) ist mit einer Reaktionsentropie von 40 e. u. begleitet. – ^{23b)} S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., S. 272, John Wiley, New York 1976.
- 24) S. Tero-Kabota, Y. Sano und Y. Ikegami, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3711 (1982).
- 25) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 26) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1042 (1983).
- 27) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1058 (1983).
- 28) ^{28a)} A. L. Castelhana und D. Griller, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3655 (1982). – ^{28b)} S. aber auch J. Pacansky und J. S. Chang (Privatmitteilung), die mit ΔS° (*tert*-Butyl \cdot) = 76.0 e. u. $\Delta H^\circ_f[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot]$ zu 10.5 kcal \cdot mol⁻¹ bestimmten.
- 29) R. M. Dodson und H. W. Turner, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4517 (1951).
- 30) M. Makosza und T. Goetzen, Roc. Chem. Acm. Soc. Chim. Pol. **46**, 1059, 1239 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 164004, 164582 (1972)].
- 31) S. z. B. M.-J. Bourgeois, M. Campagnale, C. Filliatre, B. Maillard und J.-J. Villenave, Bull. Soc. Chim. Fr. **1982**, 111.
- 32) J.-J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard und N. Pavlovna Tarassova, Bull. Soc. Chim. Fr. **1981**, 270.
- 33) W. Barbe, Dissertation, Univ. Freiburg 1982.
- 34) G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr und C. Rüchardt, Thermochemica Acta, im Druck.
- 35) H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, Chem. Ber. **113**, 3441 (1980).
- 36) W. D. Good, D. R. Douslin, D. W. Scott, A. George, J. L. Lacina, J. P. Dawson und G. Waddington, J. Phys. Chem. **63**, 1133 (1959).
- 37) W. N. Hubbard, D. W. Scott und G. Waddington, Standard States and Corrections in a Bomb at Constant Volume, in Experimental Thermochemistry, F. D. Rossini (Herausg.), Interscience Publishers, New York 1956.
- 38) ^{38a)} N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – ^{38b)} N. L. Allinger und Y. H. Yuh, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Programm Nr. 395.
- 39) H.-D. Beckhaus, Chem. Ber. **116**, 86 (1983).
- 40) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 41) Die Basisdaten der MM 2-Rechnung für *meso*- und *DL*-2 sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nummer DEPOT FIZ 2 hinterlegt.

[9/83]