

Chem. Ber. 117, 1013 – 1025 (1984)

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXIV¹⁾**Hexacyclopropylethan – Struktur, Thermochemie und Stabilität²⁾***Werner Bernlöhrl^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, 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

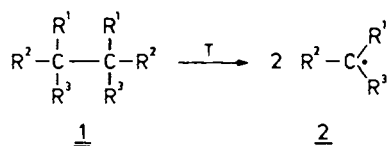
Eingegangen am 19. Mai 1983

Hexacyclopropylethan (**5**) besitzt nach Kristallstrukturanalyse und Kraftfeldrechnungen (MM2) eine Vorzugskonformation mit S_6 -Symmetrie und eine zentrale Bindungslänge von 163.6 pm (MM2: 161.5 pm). Die thermochemisch bestimmte Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(g) = 111.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ läßt sich durch das Kraftfeld MM2 nicht reproduzieren, wofür eine ungewöhnlich hohe Torsionskonstante im Kraftfeld verantwortlich gemacht wird. Aus den Aktivierungsparametern der Thermolyse von **5** und der Spannungsenthalpie läßt sich für das Tricyclopropylmethyl-Radikal (**4**) eine Resonanzstabilisierung von $3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ableiten.

Thermolabile Hydrocarbons, XXIV¹⁾**Hexacyclopropylethane – Structure, Thermochemistry, and Stability²⁾**

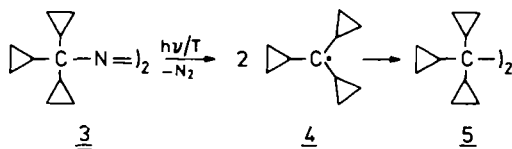
The preferential conformation of hexacyclopropylethane (**5**) has S_6 symmetry according to X-ray analysis and force field calculations (MM2). The central bond is 163.6 pm long (MM2: 161.5 pm). From the heat of combustion and heat of sublimation a heat of formation $\Delta H_f^\circ(g) = 111.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ is obtained which could not be reproduced by the MM2 force field. An unusually high torsion constant is made responsible for this. A resonance energy of $3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for the tricyclopropylmethyl radical (**4**) is derived from the activation parameters of the thermolysis reaction of **5**.

In vorangehenden Arbeiten haben wir über die Zusammenhänge zwischen Struktur, Spannungsenthalpie und thermischer Stabilität³⁾ aliphatischer⁴⁾ und phenylsubstituierter⁵⁾ Kohlenwasserstoffe berichtet. Dabei gelang eine quantitative Trennung des Einflusses der Grundzustandsspannung H_S in **1** und der radikalstabilisierenden Substituentenwirkung in **2** auf die Geschwindigkeit bzw. die freie Aktivierungsenthalpie des Primärschrittes der Thermolysereaktion.



Auf diese Weise konnten durch experimentelle oder rechnerische Ermittlung der Grundzustandsspannung H_S^3) einer Anzahl Verbindungen **1** verschiedener homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen und durch kinetische Verfolgung von deren Thermolyse Resonanzenergien von Radikalen **2** bestimmt werden, wie z. B. der α -Phenyl-^{4,5)}, α -Cyan-⁶⁾ und α -Methoxyalkyl-Radikale⁷⁾.

In dieser Arbeit befassen wir uns mit der allgemeinen Frage der Stabilisierung von Cyclopropylcarbinyl-Radikalen⁸⁾ und im besonderen mit der des Tricyclopropylmethyl-Radikals (**4**), das bereits bei der Photolyse der Azoverbindung **3** durch die mit 12% Ausb. entstehende Titelverbindung, Hexacyclopropylethan (**5**), als reaktive Zwischenverbindung nachgewiesen worden war^{8a)}. Die Dimerisierung erfolgt in Konkurrenz zur Ringöffnung im Sinne einer Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung⁹⁾, die bei **4** offenbar langsamer verläuft als beim einfachen Cyclopropylmethyl-Radikal.



Während aus der hohen Thermolysegeschwindigkeit von **3** und anderer cyclopropylsubstituierter Azoalkane^{8a-c)} auf einen stabilisierenden Effekt α -ständiger Cyclopropylgruppen in Alkyldradikalen geschlossen wurde – dabei wurde die Frage der Grundzustandsspannung auf die Stabilität der Azoverbindungen¹⁰⁾ allerdings nur qualitativ berücksichtigt – führten andere Arbeiten^{8d-f)} zu keiner solchen Schlußfolgerung.

Struktur der Titelverbindung **5**

5 wurde auf dem von *Martin* et al. beschriebenen Weg^{8a,11)} durch Photolyse von **3** in der erwarteten Ausbeute dargestellt. Durch GC-MS-Analyse wurden als Nebenprodukte drei Komponenten gleicher Molmasse festgestellt, aus deren Aufbau vermutlich das 4,4-Dicyclopropyl-3-butenyl-Radikal beteiligt ist. Außerdem waren etwa 45% niedermolekulare Produkte bzw. Oligomere entstanden. Nach Filtrieren über basischem Aluminiumoxid, mehrfachem Umlösen aus Ethanol und Sublimation wurde ein Reinheitsgrad von $\geq 99.99\%$ erreicht. Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** ist wenig aussagekräftig; im Massenspektrum (70 eV) fehlt das Molekül-Ion, es wurde jedoch bei chemischer Ionisation mit Methan (CI-MS) erhalten; in beiden Fällen war das $M/2^+$ -Ion der Basispeak. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist nur drei Signale auf, woraus zu schließen ist, daß alle Methylengruppen äquivalent sind, d. h. daß die Cyclopropylgruppen frei beweglich sind.

Nach der Kristallstrukturanalyse enthält die Elementarzelle vier Formeleinheiten in der Art, daß je eine Molekülhälfte die asymmetrische Einheit bildet. Aus den beiden Projektionen in Abb. 1 geht die propellerartige Anordnung der Cyclopropylgruppen anschaulich hervor.

In Tab. 1 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Der Torsionswinkel ω ($C_q - C_q - CH - CH_2$) beträgt 90.7° .

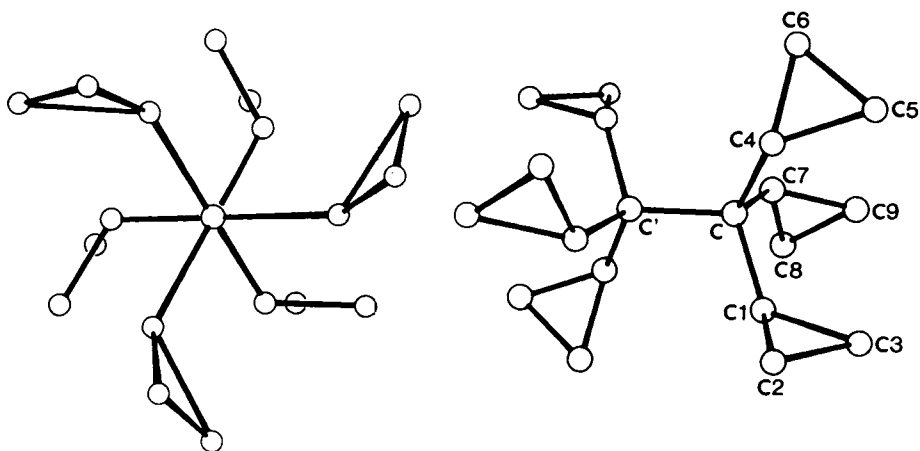


Abb. 1. Kristallstrukturanalyse von 5:
links: Projektion parallel zur zentralen C-C-Bindung
rechts: Projektion senkrecht zur zentralen C-C-Bindung

Tab. 1. Vergleich der durch Kristallstrukturanalyse bestimmten und der mit der Kraftfeldmethode errechneten Bindungslängen und -winkel (Durchschnittswerte)

Bindung	Länge [pm]		Bindung	Winkel	
	exp.	ber. ^{a)}		exp.	ber. ^{a)}
C _q -C _q	163.6	161.5	C _q -C _q -CH	108.9°	109.9°
C _q -CH	153.2	155.2	C _q -CH-CH ₂	124.6°	123.7°
CH-CH ₂	150.7	150.7	CH-CH ₂ -CH ₂	60.2° ^{b)}	60.0°
CH ₂ -CH ₂	149.0	152.2	CH ₂ -CH-CH ₂	59.4° ^{b)}	60.0°

^{a)} MM2-Kraftfeld von *Allinger*¹⁴⁾. - ^{b)} Winkel zwischen den direkten Kernverbindungslinien.

Auffallend ist die Länge der zentralen Bindung in 5, die mit 163.6 pm zu den längsten bekannten C-C-Bindungen in nichtcyclischen Kohlenstoffskeletten gehört¹²⁾. Der auf 124.6° aufgeweitete C_q-CH-CH₂-Bindungswinkel¹³⁾ resultiert aus den kleinen Bindungswinkeln im Cyclopropanring. Zum Vergleich wurde die Struktur mit minimaler Energie sowie der Potentialverlauf für die Rotation um die zentrale Bindung auch mit dem Kraftfeld MM2 von *Allinger*¹⁴⁾ (EFF) berechnet. Die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen die hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Rechnung. Die aus der Rechnung hervorgehende propellerartige Anordnung der Dreiringe entspricht bis auf den kleineren Torsionswinkel ω (C_qC_qCHCH₂) weitestgehend der Kristallstruktur ($\omega_{\text{EFF}} = 82^\circ$, $\omega_{\text{X-ray}} = 90.7^\circ$).

5 ist der erste Vertreter der Hexaalkylethane, dessen Vorzugskonformation S₆-Symmetrie besitzt^{3,4a,15)}.

Hexamethylethan dagegen nimmt nicht die höchstsymmetrische Konformation (D_{3d}), sondern eine durch Verdrillung um die zentrale Bindung entstehende Konformation niedrigerer Symmetrie ein (D₃). Als Ursache wurde die Wechselwirkung zwischen

den H-Atomen jeweils *gauche*-ständiger Methylgruppen erkannt¹⁵⁾, die dazu führt, daß das hochsymmetrische D_{3d} -Konformere einem Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche entspricht. Diese Wechselwirkung tritt in **5** wegen der kleineren Bindungswinkel der Cyclopropanringe nicht auf. Das berechnete Rotationspotential um die zentrale Bindung zeigt deshalb den erwarteten klassischen Verlauf mit Minima bei $\omega = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ und Maxima bei $\omega = 0^\circ, 120^\circ$ und 240° . Die Rotationsbarriere ergab sich zu $6.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Thermochemie von **5**

Die Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ wurde experimentell bestimmt. Durch Differential-Scanning-Calorimetrie bestimmte man bei 119°C einen Umwandlungspunkt, dessen Umwandlungsenthalpie sich zu $3.65 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergab. Wegen eintretender Zersetzung konnte die Schmelzenthalpie nicht gemessen werden. Daher bestimmte man die Sublimationsenthalpie nach der Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom¹⁶⁾ ($\Delta H_{\text{sub}} = 22.4 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Zur Bestimmung der Verbrennungswärme wurden 5 Proben von je 50–60 mg in einem neu entwickelten Mikrokolorimeter verbrannt. Zur Absicherung des Ergebnisses wurde geprüft, daß **5** die Überführung in Tablettenform sowie die Behandlung mit 30 at Sauerstoff unverändert übersteht und durch Bestimmung des gebildeten CO_2 , daß die Verbrennung vollständig war. $\Delta H_f^\circ(\text{c})$ ergab sich zu $85.45 \pm 0.94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ errechnet sich damit zu $111.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die Spannungsenthalpie H_5 daraus durch Abziehen der Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ = -75.12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁷⁾ zu $H_5 = 186.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Davon entfallen $168.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf die Spannung der sechs Cyclopropanringe¹⁸⁾, und nur $17.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sollten als korrigierte H_5 (korr.) auf die homolytische Spaltung der zentralen CC-Bindung reaktionsbeschleunigend wirken^{3,19)}. Dies ist ein unerwartet kleiner Wert, wenn man bedenkt, daß Hexaethylethan $32.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Grundzustandsspannung H_5 besitzt³⁾.

Die Erklärung für diese Diskrepanz liegt darin, daß die van der Waals-Abstoßungen zwischen den β -ständigen CH_2 -Gruppen in **5** durch die großen Bindungswinkel Θ ($\text{C}_q - \text{CH} - \text{CH}_2$) (s. Tab. 1) stark reduziert sind. Diese Winkelaufweitung ist durch die kleinen Innenwinkel der Cyclopropanringe vorgegeben. In Hexaethylethan rührt ein großer Anteil der Grundzustandsspannung aber von der Deformation der entsprechenden Winkel Θ ($\text{C}_q - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) auf 122.3° her^{4a)}. In 2,2,4,4,5,5,7,7-Octamethylhexan ist der entsprechende Winkel gar auf 126.5° aufgeweitet^{4a)}.

Die in früheren Arbeiten gezeigte gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Bildungsenthalpie hochgespannter Kohlenwasserstoffe²⁰⁾ und den MM2-Rechenwerten konnte für **5** nicht erreicht werden. Berechnungen mit den von *Allinger*^{14a)} vorgeschlagenen, jedoch nicht publizierten Dreiringparametern ergaben mit $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 153.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen viel zu hohen Wert, was analog für die um die Dreiringsspannung bereinigte Spannungsenthalpie gilt ($H_5(\text{korr.}) = 56.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Als Ursache für diese Diskrepanz erkannten wir eine von *Allinger* vorgeschlagene ungewöhnlich hohe Torsionskonstante²¹⁾, die nur in mehrfach cyclopropylsubstituierten Verbindungen zum Tragen kommt und speziell bei **5** einen großen Beitrag zur Bildungsenthalpie liefert²²⁾.



Auch nach willkürlicher Gleichsetzung dieser Torsionskonstanten mit der für acyclische Kohlenwasserstoffe²³⁾ erhielten wir noch zu hohe Bildungs- und damit Spannungsenthalpien ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 118.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $H_S(\text{korr.}) = 23.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Daraus folgt, daß die Kraftfeldparameter verbesserungsbedürftig sind, obwohl schon jetzt Strukturen gut reproduziert werden.

Thermolyse von 5

Zur Prüfung der Zerfallsprodukte von 5 erhitzte man eine entgaste 0.1 M Lösung von 5 in Mesitylen 10 Stunden auf 305 °C. Durch GS-MS-Kopplungsanalyse stellte man eine Vielzahl von Produkten fest, deren Massenspektren meistens C_9H_{11} - (\triangleq Mesityl) oder $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ -Einheiten (Molekülhälfte von 5 oder daraus durch Isomerisierung hervorgegangene Strukturen) aufwiesen. Die Ausbeute der Produkte mit $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ -Einheiten wurde durch quantitative GC zu ca. 40% ermittelt. Der Rest dürfte oligomer oder polymer vorliegen. Pro mol 5 fand man zusätzlich 0.9 mol 1,2-Di(3,5-xylyl)ethan. Die Kinetik der Thermolyse wurde mit neu entwickelten Hochdruckpfännchen anhand des Wärmeflusses der Reaktion im Differential-Scanning-Kalorimeter gemessen²⁴⁾. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Werte wurden Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zusatz unterschiedlicher Radikalfänger durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich aus der geringen Intensität der Meßsignale. Es zeigte sich, daß die $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ -Werte von den Meßbedingungen kaum beeinflusst sind, obwohl die Aufspaltung in ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger deutlichere Unterschiede zeigt, was jedoch auf das z. T. schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Aktivierungsparameter der Thermolyse von 5 durch Differential-Scanning-Kalorimetrie

Solvens	$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔH^\ddagger $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔS^\ddagger e. u.
Mesitylen/Thiophenol (8:2 v/v)	42.4	53.0	18.5
Tetralin/Thiophenol (8:2 v/v)	42.5	53.6	19.3
Tetralin/Thiophenol (8:2 v/v)	42.4	52.4	17.4
Tetralin/Thiophenol (8:2 v/v)	42.4 ^{a)}	52.0 ^{a)}	16.8 ^{a)}
Tetralin/Thiophenol (8:2 v/v)	42.5 ^{a)}	53.0 ^{a)}	18.3 ^{a)}
Tetralin/1,1-Diphenylethylen (8:2 v/v) ^{b)}	42.6	57.3	25.7
Tetralin/1,1-Diphenylethylen (8:2 v/v) ^{b)}	43.0	57.3	25.0

a) Verschiedene Auswertungen der gleichen Messung. – b) Durch starkes Rauschen schlechter auswertbar.

Als Mittelwerte der verlässlicheren Messungen mit Thiophenol als Fänger ergeben sich

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) &= 42.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H^\ddagger &= 52.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger &= 17.1 \text{ e. u.} \end{aligned}$$

In einer früheren Arbeit^{4a)} war für die Thermolyse der Hexaalkylethane **1** ($R^1, R^2, R^3 = \text{Alkyl}$) folgender Zusammenhang zwischen $\Delta G^*(300^\circ\text{C})$ und den MM2-Rechenwerten der Grundzustandsspannung H_S gefunden worden:

$$\Delta G^*(300^\circ\text{C}) = 62.4 (\pm 0.7) - 0.64 (\pm 0.03) H_S \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus der auf den Zerfall wirksamen Spannungsenthalpie $H_S(\text{korr.}) = 17.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ von **5** sollte man $\Delta G^*(300^\circ\text{C}) = 50.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erwarten. Der um $8.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedrigere experimentelle Wert ist offenbar durch die Resonanzstabilisierung der Tricyclopropylmethyl-Radikale (**4**) verursacht. Unter Berücksichtigung der Aktivierungsentropie der Thermolyse von **5** (18.1 e. u.), die etwas höher liegt als der Mittelwert für die Thermolyse hexaalkylsubstituierter Ethane ($\Delta \bar{S}^* = 16.2 \text{ e. u.}$ ^{4a)}), ergibt sich als Resonanzstabilisierung des Tricyclopropylmethyl-Radikals (**4**) der Wert

$$H_{\text{res}} = \frac{1}{2} [\Delta \Delta G^*(300^\circ\text{C}) + 0.573 \Delta \Delta S^*] = 3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus dem Vergleich zwischen den Enthalpiedaten von Hexaalkylethanen und denen von **5** ergibt sich somit, daß ein Kohlenstoffradikal durch *eine* benachbarte Cyclopropylgruppe um nicht mehr als $1 - 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilisiert sein sollte.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung. Herrn Dr. *M. Smisek* gilt unser Dank für Pläne zur Entwicklung des verwendeten Mikrokolorimeters, Herrn *E. Hickl* und Fräulein *P. Faller* für die Durchführung der thermochemischen Messungen, Herrn Dr. *D. Hunkler* für die NMR- und Herrn Dr. *J. Wörth* für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte wurden bereits beschrieben^{4b,20b)}.

*Darstellung von Hexacyclopropylethan (5)*¹¹⁾: Die Lösung von 7.68 g (51 mmol) (Tricyclopropylmethyl)amin¹¹⁾ in 40 ml olefinfreiem Petrolether wurde langsam zu einer Mischung von 4.0 ml (52 mmol) IF_5 und 20.5 g (0.26 mol) wasser- und aminfreiem Pyridin in 75 ml Petrolether getropft. Es wurde 15 min bei 0°C und 45 min bei 25°C gerührt, und anschließend wurden 80 ml 10proz. Kalilauge zugetropft. Die Petroletherphase und weitere Petroletherauszüge der wäßrigen Phase wurden gemeinsam mit Wasser, 5proz. Thiosulfatlösung und erneut mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der ölige Rückstand wurde mit Petrolether an 200 g basischem Al_2O_3 chromatographiert. Aus den gelben Fraktionen kristallisierten nach Entfernen des Solvens $1.6 - 1.9 \text{ g}$ ($21 - 25\%$) Hexacyclopropylazomethan (**3**) aus. Schmp. $15 - 16^\circ\text{C}$. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 385 \text{ nm}$ (39) (Lit.¹¹⁾ $386, \epsilon = 41$). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 0.63 - 1.06$ (m, 6H), $0.10 - 0.62$ (m, 24H).

Die Lösung von 3.8 g (13.2 mmol) **3** in 5 ml olefinfreiem Petrolether ($30 - 50^\circ\text{C}$) wurde entgast und bei -20°C unter N_2 mit Licht der Wellenlänge 350 nm (Photoreaktor der Fa. Grätzel, Karlsruhe) bestrahlt. Nach etwa 2 h begannen sich Kristalle abzuschneiden, nach 50 h war die Lösung entfärbt. Die Kristalle wurden abfiltriert, und das Filtrat wurde mit 50 ml Petrolether über 40 g basischem Al_2O_3 filtriert. Durch Einengen des Solvens isolierte man weitere Kristalle, die gemeinsam mit der 1. Fraktion aus Ethanol umkristallisiert und dann sublimiert wurden. 213 mg (12%) farblose Nadeln von **5** mit schwach kampherartigem Geruch. Schmp. $288 - 290^\circ\text{C}$ (abgeschmolzenes Rohr) (Lit.¹¹⁾ $290.5 - 291.5^\circ\text{C}$); 98% rein nach GC. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/$

TMS): $\delta = 0 - 0.70$ (m, CH₂, zwei getrennte Signalgruppen), $0.8 - 1.25$ (m, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 0.62$ (CH₂), 11.37 (CH), 43.15 (C). – MS (70 eV): $m/e = 136$ (10.8%, M/2 + 1), 135 (100), 93 (25.9), 91 (10.8), 81 (36.8), 79 (23.6), 77 (11.3), 67 (37.6), 55 (17.3), 41 (30.8), 39 (16.5). – CI-MS (CH₄): $m/e = 271$ (3.2%, M + 1), 136 (14.6, M/2 + 1), 135 (100), 134 (11.6), 121 (29.7).

Die quantitative GC-Analyse vor der Aufarbeitung gab 16% **5** neben 4 Produkten gleicher Molmasse (GC-MS)^{25a}).

Für die Verbrennungskalorimetrie wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus absol. Ethanol und Sublimation (90 °C/0.2 Torr) **5** in einer Reinheit von $\geq 99.99\%$ gewonnen (GC, SE 30, 15%, 2 m; 200 °C).

Versuche zur Darstellung von **3** nach der Sulfamid-Methode^{25b}) schlugen fehl. Zwar konnte das Sulfamid durch Umsetzung von Tricyclopropylamin mit Sulfurylchlorid in 53proz. Ausbeute dargestellt werden, doch seine Überführung in **3** gelang weder durch Behandlung mit NaOH/NaOCl, noch mit *t*-BuOK/*t*-BuOCl oder mit NaH/*t*-BuOCl.

Thermochemische Messungen

Die *Verbrennungsenthalpie* von **5** wurde mit einem aneroiden isoperibolen²⁶) Mikrokalorimeter²⁷) bestimmt, $\epsilon(\text{calor}) = 319.56 \pm 0.01 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$. Ähnlich wie bei dem früher beschriebenen Makrokalorimeter^{16,20b}) nach der „stirred-liquid“-Bauweise wurde eine streng isoperibole Versuchsführung dadurch erreicht, daß das Kalorimeter in einen 50-l-Wassertank ($T = 25.0^\circ\text{C}$, Drift $\leq 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, Konstanz der Drift $\pm 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) eingebaut war. Auch der übrige Versuchsaufbau sowie die Arbeitsweise entsprachen bis auf die folgenden Einzelheiten der früher gegebenen Beschreibung^{16,20b}). Die Verbrennungsbombe²⁷), $V = 44.5 \text{ ml}$, wurde mit einem Platintiegel (2.19 g) mit der tabletierten Probe ($\varnothing 8 \text{ mm}$) und 0.22 g H₂O beschickt. Die Luft wurde aus der Bombe durch dreimal wiederholtes Aufpressen von 10 at O₂ und Entspannen verdrängt. Die vom Tischrechner gesteuerten Meßperioden dauerten 8 min (Vor- und Nachperiode) bzw. 14 min (Hauptperiode).

Das Kalorimeter wurde mit Benzoesäure, Probe 39i, des National Bureau of Standards kalibriert. Die als Hilfsgröße benötigte spezifische Wärme von **5**, $c_p = 0.35 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, wurde durch DSC-Messung und die Dichte $\rho = 0.966 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25 °C) nach der Schwebemethode bestimmt (vgl. ^{16,20b}). Die Resultate der Verbrennungsexperimente sowie die daraus erhaltenen Mittelwerte finden sich in Tab. 3.

Zur Bestimmung der *Umwandlungsenthalpie* von **5** wurden ca. 4 mg **5** in einem druckdichten Aluminium-Pfännchen im DSC-Gerät aufgeheizt (Heizrate $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Als Referenz diente ein leeres Alu-Pfännchen; die Flächeneichung erfolgte über die Schmelzenthalpie von Indium. Die Meßdaten wurden über einen Tischrechner aufgenommen und ausgewertet.

Die Bestimmung der *Schmelzenthalpie* war wegen der im Bereich des Schmelzpunktes beginnenden Zersetzung von **5** nicht möglich. Zur Bestimmung der *Sublimationsenthalpie* diente die in Abb. 2 dargestellte Apparatur, die nach dem Mitführungsprinzip arbeitet^{16,29}).

In dem thermostatisierten ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) U-Rohr befanden sich etwa 150 mg trockenes und fein gemörstertes **5**, aufgetragen auf 15 g Glaskugeln ($\varnothing 0.2 \text{ mm}$). Über ein doppeltes Reduzierventil und einen Strömungs-Konstanthalter wurde hochreiner ($> 99.996\%$) Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Die überführte Substanz wurde in einer luftgekühlten Vorlage aufgefangen und ausgewogen. Sie bestand nach GC-Analyse zu $> 99.9\%$ aus **5**. Das N₂-Volumen wurde an der nachgeschalteten Gasuhr abgelesen. Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Messungen.

Tab. 3. Resultate der Verbrennungsexperimente von 5^{a)}

Messung	1	2	3	4	5
m' (Subst.) [g] ^{b)}	0.041571	0.055959	0.060140	0.056858	0.055543
m''' (Faden) [g] ^{b)}	0.000526	0.000427	0.000473	0.000576	0.000472
Δt_c [K] ^{c)}	1.59698	1.93765	2.08010	1.97133	1.92294
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta t_c)$ [cal]	510.33	619.19	664.72	629.96	614.49
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta t_c)$ [cal] ^{d)}	0.99	1.24	1.34	1.27	1.24
$\Delta E(\text{korr.})$ [cal] ^{e)}	0.19	0.25	0.27	0.26	0.25
$-m''' \Delta u_c^0$ (Faden) [cal]	2.13	1.73	1.92	2.33	1.91
Δu_c^0 (Subst.) [cal · g ⁻¹]	-11051.8	-11045.5	-11032.7	-11050.0	-11040.2
$\Delta H_f^0(c)$ [kcal · mol ⁻¹]	87.55	85.84	82.39	87.05	84.40
					Mittel: -11044.0 ± 3.5 ^{f)} 85.4 ± 0.9

a) Bezeichnung der Größen siehe Lit. 28); $t_h = 25^\circ\text{C}$, $V(\text{Bombe}) = 0.0445 \text{ l}$, $p'(\text{gas}) = 30 \text{ at}$, $m_i(\text{H}_2\text{O}) = 0.22 \text{ g}$, $E_{\text{Zünd}} = 0.36 \text{ cal}$. — b) Auftriebskorrektur vorgenommen. — c) Korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters: $\Delta T = t_f' - t_i - \Delta t_{\text{korr.}}$. — d) $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta t) = \varepsilon'(\text{cont})(t_i - t_h) + \varepsilon_f(\text{cont})(t_h - t_f + \Delta t_{\text{korr.}})$ (Lit. 28)). — e) Korrektur auf Standardbedingungen (vgl. Lit. 28)). — f) Entspricht 0.031%.

Tab. 4. Meßdaten zur Bestimmung der Sublimationsenthalpie von 5

T [°C]	$K^{-1} \cdot 10^3$	m [mg] ^{a)}	N_2 [l] ^{b)}	\ln (mg/l)
100	2.680	3.633	7.28	-0.695
96.2	2.707	2.004	5.03	-0.920
89.1	2.760	4.652	21.25	-1.519
85.0	2.792	6.142	43.81	-1.965
77.8	2.849	3.425	40.53	-2.471
71.8	2.899	3.180	78.13	-3.202
60.2	2.999	3.652	253.61	-4.241

a) Überführte Menge an 5. — b) Bez. auf 760 Torr und 25°C; Strömungsgeschwindigkeit $2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$.

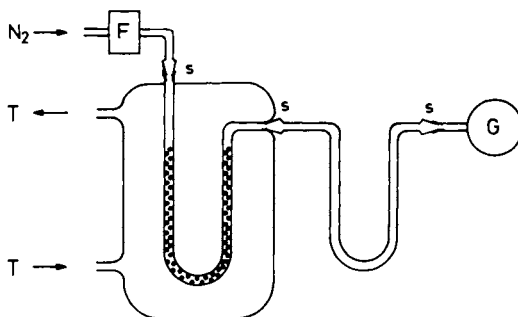


Abb. 2. Apparat zur Bestimmung von Sublimationsenthalpien nach der Überführungsmethode

Thermolyse von 5

Produkte: Drei mit je 0.2 ml einer 0.1 M Lösung von 5 in Mesitylen unter N_2 gefüllte Glasampullen wurden 10 Halbwertszeiten auf $305^\circ C$ erhitzt. Die qualitative Analyse erfolgte durch GC-MS-Kopplungsexperimente (2 m-Säule Dexsil 2.5% mit Temperaturprogramm von $50 - 300^\circ C$, Fraktometer 3700, Varian; Massenspektrometer SM 1 B, Varian). Die quantitative Analyse wurde auf einer 2 m SE 30-Säule (1%) mit Temperaturprogramm ($50 - 250^\circ C$) mit $n-C_{15}H_{32}$ als innerem Standard durchgeführt. Da Vergleichsproben nicht verfügbar waren, wurden die Flächenfaktoren $f = 1$ angenommen. Einzelheiten sind in Lit.^{25c)} beschrieben.

Kinetik: Mit einer Hamiltonspritze ($50 \mu l$) wurden je $20 \mu l$ einer ca. 0.2 M Lösung von 5 im jeweiligen Lösungsmittel/H-Donor-Gemisch (vgl. Tab. 2) in ein verschraubbares Metallpfännchen mit Metalldichtung gefüllt und dieses im DSC-Gerät erhitzt (Heizrate $2.5 K \cdot \min^{-1}$), Empfindlichkeit $0.1 \text{ mcal} \cdot s^{-1}$).

Die Meßdaten wurden über einen Tischrechner (CBM 8032, Fa. Commodore) aufgenommen. Wegen der sich im Verlauf der Thermolyse ändernden Wärmekapazität der Lösung und damit auch der Neigung der Grundlinie wurde eine umsatzabhängige, nichtlineare Basislinie berechnet³⁰⁾. In Abständen von 0.1 K wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter nach der Eyring-Beziehung wurden jeweils Mittelwerte aus fünf aufeinanderfolgenden Werten für die Geschwindigkeitskonstanten herangezogen. Ausreißer wurden über einen Nalimov-Test³¹⁾ eliminiert (Vertrauensbereich 99%). Die erhaltenen Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Kraftfeldrechnungen: Die Berechnungen wurden mit dem MM2-Kraftfeld von Allinger¹⁴⁾ durchgeführt. Die Struktur von 5 wurde aufgebaut durch schrittweise Substitution geeigneter H-Atome in 2,2,3,3-Tetramethylbutan durch Methylgruppen über eine im Programm enthaltene Option^{14a)} und anschließendes Streichen günstig orientierter H-Atome. Bei der Bestimmung der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(g)$ wurden 7 Terme (je $0.36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) für freie Rotationen um nicht-terminale C-C-Bindungen¹⁴⁾ berücksichtigt. Die Spannungsenthalpie ergab sich dann durch Substraktion der aus den single-conformation-Inkrementen von v. R. Schleyer errechneten Normalbildungsenthalpie ΔH_f^N ¹⁷⁾. Die Eingabe der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten führte zu völlig übereinstimmenden Struktur- und Enthalpiedaten. Die Berechnung des Rotationspotentials der zentralen C-C-Bindung erfolgte mit Hilfe des „dihedral drivers“^{14a)} (Methode - 1); eine Molekülhälfte wurde damit in Abständen von 10° gedreht.

Kristallstrukturanalyse von 5: Ein farbloser, würfelförmiger Kristall mit der Kantenlänge 0.35 mm wurde auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis

Tab. 5. Ortsparameter $\times 10^4$, H-Atome $\times 10^3$; U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren $\times 10$ in \AA^2 (Standardabweichungen) von 5. Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$. Für die H-Atome wurde einheitlich $U = 0.08 \text{\AA}^2$ gesetzt

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Molekül I									
C	5332(2)	9521(1)	9940(2)	41(1)	25(1)	31(1)	6(1)	11(1)	5(1)
C(1)	4464(2)	8723(2)	9206(2)	51(2)	31(1)	52(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
C(2)	4383(4)	8522(3)	7792(4)	93(3)	54(2)	54(2)	-16(2)	-4(2)	2(2)
C(3)	4866(3)	7827(2)	8545(3)	79(2)	35(1)	81(2)	-13(1)	12(2)	4(1)
C(4)	6580(3)	9681(2)	9244(3)	44(2)	38(2)	42(2)	12(1)	14(1)	11(1)
C(5)	7589(3)	9049(2)	9254(3)	58(2)	57(2)	74(2)	25(1)	31(1)	23(1)
C(6)	7810(3)	29(3)	9882(4)	46(2)	64(2)	75(3)	18(2)	14(2)	2(2)
C(7)	5615(2)	9267(2)	1274(2)	53(1)	38(1)	39(1)	15(1)	14(1)	11(1)
C(8)	4730(4)	8674(3)	2028(4)	75(3)	63(2)	64(2)	38(2)	31(2)	18(2)
C(9)	5885(4)	8293(3)	1547(4)	81(3)	55(2)	65(2)	36(2)	24(2)	28(2)
Molekül II									
C	-28(2)	5393(1)	9509(2)	35(1)	29(1)	35(1)	9(1)	0(1)	1(1)
C(1)	-1373(2)	5608(2)	9348(2)	40(1)	38(1)	44(1)	13(1)	1(1)	6(1)
C(2)	-2000(3)	6305(2)	219(3)	61(2)	71(2)	66(2)	17(1)	14(1)	33(2)
C(3)	-1729(3)	6502(2)	8895(3)	54(2)	53(2)	62(2)	22(1)	3(1)	19(1)
C(4)	788(2)	6304(2)	30(2)	46(1)	32(1)	51(1)	12(1)	-3(1)	-3(1)
C(5)	2174(3)	6491(3)	9895(4)	47(2)	49(2)	97(3)	24(2)	-11(2)	-15(2)
C(6)	1338(4)	7040(3)	9220(4)	65(2)	43(2)	77(3)	27(2)	-9(2)	-16(2)
C(7)	458(2)	5002(2)	8219(2)	44(1)	44(1)	38(1)	11(1)	4(1)	7(1)
C(8)	-325(4)	4373(3)	7220(3)	78(3)	67(3)	42(2)	-2(2)	-3(2)	3(2)
C(9)	144(2)	5348(3)	6982(3)	72(3)	75(3)	41(2)	21(2)	11(2)	18(2)
Molekül III									
C	4902(3)	4550(2)	5412(3)	31(2)	25(1)	38(2)	8(1)	2(1)	5(1)
C(1)	3501(2)	4278(2)	5578(2)	36(1)	36(1)	55(1)	18(1)	6(1)	1(1)
C(2)	2950(3)	3351(3)	6006(4)	49(2)	52(2)	64(2)	27(2)	3(2)	-12(2)
C(3)	2671(3)	3572(2)	4698(3)	51(2)	75(2)	70(2)	31(2)	-16(1)	-24(1)
C(4)	5551(2)	4829(1)	6705(2)	40(1)	33(1)	38(1)	10(1)	2(1)	3(1)
C(5)	5299(3)	4292(2)	7838(3)	63(2)	48(2)	39(2)	15(1)	0(2)	2(2)
C(6)	4936(4)	5261(3)	7865(3)	74(3)	51(2)	40(2)	2(2)	10(2)	13(2)
C(7)	5465(2)	3718(1)	4691(2)	50(1)	27(1)	41(1)	9(1)	5(1)	9(1)
C(8)	6609(4)	3548(2)	4776(4)	60(2)	47(2)	73(3)	17(2)	16(2)	27(2)
C(9)	5831(4)	2883(2)	5295(4)	80(3)	34(2)	60(2)	15(2)	16(2)	25(2)
Molekül IV									
C	477(3)	9608(2)	4857(3)	38(2)	31(1)	34(1)	11(1)	8(1)	8(1)
C(1)	1781(2)	21(2)	5396(2)	38(1)	45(1)	42(1)	6(1)	6(1)	10(1)
C(2)	2978(3)	9632(3)	5006(4)	37(2)	61(2)	75(3)	14(2)	9(2)	15(2)
C(3)	2747(3)	584(3)	4686(4)	42(2)	57(2)	80(3)	15(2)	10(2)	-1(2)
C(4)	546(2)	9331(2)	3423(2)	48(1)	36(1)	39(1)	5(1)	10(1)	9(1)
C(5)	9681(3)	8580(2)	2649(3)	67(2)	69(2)	58(2)	-13(1)	1(1)	5(2)
C(6)	1019(3)	8444(2)	2826(3)	71(2)	51(2)	50(2)	0(1)	1(1)	19(1)
C(7)	3(2)	8725(2)	5498(2)	45(1)	38(1)	57(1)	21(1)	16(1)	13(1)
C(8)	329(4)	8580(3)	6830(4)	98(3)	70(3)	62(2)	40(2)	31(2)	36(2)
C(9)	804(4)	7991(2)	5761(4)	65(2)	46(2)	73(3)	29(2)	23(2)	23(2)

Atom	Molekül I			Molekül II			Molekül III			Molekül IV		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
H(1)	368(3)	866(2)	950(3)	-193(3)	508(2)	895(3)	306(3)	479(2)	598(3)	182(3)	29(2)	630(3)
H(21)	495(3)	888(2)	736(3)	-146(3)	675(2)	92(3)	234(3)	337(2)	662(3)	289(3)	911(2)	424(3)
H(22)	349(3)	836(2)	737(3)	-278(3)	622(2)	40(3)	352(3)	286(2)	613(3)	362(3)	963(2)	568(3)
H(31)	439(3)	727(2)	856(3)	-244(3)	646(2)	832(3)	308(3)	319(2)	400(3)	318(3)	113(2)	524(3)
H(32)	581(3)	780(2)	861(3)	-106(4)	700(3)	878(4)	187(3)	373(2)	445(3)	253(3)	64(2)	379(3)
H(4)	645(3)	991(2)	844(3)	48(3)	663(2)	85(3)	640(3)	503(2)	665(3)	76(3)	989(2)	302(3)
H(51)	792(3)	386(2)	847(3)	259(3)	601(2)	942(3)	603(3)	420(2)	834(3)	911(3)	821(2)	306(3)
H(52)	754(3)	855(2)	971(3)	275(3)	682(2)	65(3)	464(3)	375(2)	769(3)	928(3)	865(2)	192(3)
H(61)	787(3)	15(2)	78(3)	127(3)	767(2)	952(3)	401(3)	533(2)	774(3)	128(3)	800(2)	337(3)
H(62)	831(3)	46(2)	959(3)	122(3)	688(2)	827(3)	543(3)	576(2)	843(3)	151(3)	846(2)	212(3)
H(7)	610(3)	981(2)	185(3)	131(3)	483(2)	826(3)	511(3)	352(2)	388(3)	913(3)	847(2)	519(3)
H(81)	394(3)	838(2)	158(3)	-123(3)	424(2)	726(3)	738(3)	395(2)	544(3)	967(3)	831(2)	730(3)
H(82)	474(3)	891(2)	295(3)	3(3)	385(2)	679(3)	720(3)	329(2)	400(3)	90(3)	902(2)	735(3)
H(91)	659(3)	828(2)	214(3)	72(3)	539(2)	644(3)	560(3)	228(2)	483(3)	169(3)	806(2)	578(3)
H(92)	577(3)	777(2)	90(3)	955(3)	584(2)	697(3)	584(3)	290(2)	623(3)	41(3)	734(2)	559(3)

Tab. 6. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen) von 5

Molekül					Molekül				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
C - C'	161,8(4)	162,7(4)	163,6(5)	161,8(6)	C(1) - H(1)	91(3)	97(3)	98(3)	99(3)
C - C(1)	152,5(3)	153,2(3)	153,5(3)	154,0(3)	C(2) - H(21)	92(3)	105(3)	94(3)	104(3)
C - C(4)	154,9(4)	153,1(3)	152,6(3)	153,6(3)	C(2) - H(22)	105(3)	87(3)	101(3)	99(3)
C - C(7)	154,0(3)	154,2(3)	153,5(3)	154,4(4)	C(3) - H(31)	90(3)	97(3)	101(3)	100(3)
C(1) - C(2)	149,7(5)	150,8(4)	151,2(4)	151,1(4)	C(3) - H(32)	103(3)	97(4)	96(3)	99(3)
C(1) - C(3)	150,4(4)	150,9(4)	150,3(3)	150,7(4)	C(4) - H(4)	97(3)	102(3)	93(3)	96(3)
C(2) - C(3)	148,4(5)	149,2(4)	149,6(5)	149,4(6)	C(5) - H(51)	93(3)	97(3)	98(3)	91(3)
C(4) - C(5)	149,9(4)	150,1(4)	151,2(4)	150,1(3)	C(5) - H(52)	91(3)	104(3)	99(3)	91(3)
C(4) - C(6)	149,1(5)	151,0(5)	151,1(4)	150,3(4)	C(6) - H(61)	95(3)	94(3)	102(3)	97(4)
C(5) - C(6)	147,8(5)	149,5(6)	148,6(5)	149,3(4)	C(6) - H(62)	86(3)	101(3)	99(3)	92(3)
C(7) - C(8)	150,4(5)	149,6(4)	150,3(5)	149,8(5)	C(7) - H(7)	103(3)	98(3)	94(3)	101(3)
C(7) - C(9)	152,0(5)	150,6(4)	151,1(4)	151,0(5)	C(8) - H(81)	101(3)	98(3)	101(3)	95(3)
C(8) - C(9)	149,2(6)	148,1(6)	149,2(5)	148,5(6)	C(8) - H(82)	100(3)	96(3)	99(3)	95(3)
					C(9) - H(91)	99(3)	85(3)	95(3)	95(3)
					C(9) - H(92)	95(3)	101(3)	100(3)	95(3)

Molekül					Molekül				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
C' - C - C(1)	109,2(2)	110,0(2)	109,1(3)	109,2(2)	C(4) - C(5) - C(6)	60,1(2)	60,5(2)	60,5(2)	60,3(2)
C' - C - C(4)	109,5(2)	109,5(2)	109,1(2)	110,0(3)	C(4) - C(5) - H(51)	116(2)	118(2)	116(2)	119(2)
C' - C - C(7)	109,3(2)	108,8(2)	108,6(3)	108,9(3)	C(4) - C(5) - H(52)	123(2)	121(2)	114(2)	125(2)
C(1) - C - C(4)	110,2(2)	109,0(2)	109,9(2)	109,6(2)	C(6) - C(5) - H(51)	123(2)	120(2)	119(2)	117(2)
C(1) - C - C(7)	110,1(2)	109,7(2)	109,8(2)	109,8(2)	C(6) - C(5) - H(52)	121(2)	121(2)	119(2)	127(2)
C(4) - C - C(7)	108,5(2)	109,9(2)	110,3(2)	109,3(2)	H(51) - C(5) - H(52)	108(2)	109(2)	116(2)	104(3)
C - C(1) - C(2)	124,8(2)	125,1(2)	123,8(2)	124,5(2)	C(4) - C(6) - C(5)	60,6(2)	59,9(2)	60,6(2)	60,1(2)
C - C(1) - C(3)	125,1(2)	124,3(2)	125,3(2)	124,4(2)	C(4) - C(6) - H(61)	120(2)	117(2)	115(2)	119(2)
C - C(1) - H(1)	114(2)	114(2)	115(2)	116(2)	C(4) - C(6) - H(62)	121(2)	116(2)	118(2)	120(2)
C(2) - C(1) - C(3)	59,2(2)	59,3(2)	59,5(2)	59,4(2)	C(5) - C(6) - H(61)	121(2)	120(2)	118(2)	122(2)
C(2) - C(1) - H(1)	108(2)	114(2)	109(2)	111(2)	C(5) - C(6) - H(62)	123(2)	118(2)	117(2)	117(2)
C(3) - C(1) - H(1)	115(2)	109(2)	113(2)	109(2)	H(61) - C(6) - H(62)	107(3)	115(2)	117(2)	110(3)
C(1) - C(2) - C(3)	60,6(2)	60,4(2)	59,9(2)	60,2(2)	C - C(7) - C(8)	125,0(2)	124,4(2)	125,1(2)	124,7(2)
C(1) - C(2) - H(21)	116(2)	119(2)	117(2)	115(2)	C - C(7) - C(9)	123,9(2)	123,7(2)	124,2(2)	124,0(2)
C(1) - C(2) - H(22)	118(2)	123(2)	118(2)	117(2)	C - C(7) - H(7)	114(2)	114(2)	114(2)	111(2)
C(3) - C(2) - H(21)	118(2)	115(2)	120(2)	114(2)	C(8) - C(7) - C(9)	59,1(2)	59,1(2)	59,3(2)	59,2(2)
C(3) - C(2) - H(22)	119(2)	116(2)	120(2)	116(2)	C(8) - C(7) - H(7)	111(2)	112(2)	112(2)	116(2)
H(21) - C(2) - H(22)	115(3)	113(2)	112(3)	120(2)	C(9) - C(7) - H(7)	114(2)	113(2)	110(2)	114(2)
C(1) - C(3) - C(2)	60,1(2)	60,3(2)	60,5(2)	60,5(2)	C(7) - C(8) - C(9)	61,0(2)	60,7(2)	60,6(2)	60,8(2)
C(1) - C(3) - H(31)	121(2)	119(2)	118(2)	112(2)	C(7) - C(8) - H(81)	116(2)	123(2)	119(2)	116(2)
C(1) - C(3) - H(32)	114(2)	117(3)	119(2)	116(2)	C(7) - C(8) - H(82)	114(2)	118(2)	118(2)	122(2)
C(2) - C(3) - H(31)	118(2)	117(2)	115(2)	116(2)	C(9) - C(8) - H(81)	115(2)	115(2)	114(2)	118(2)
C(2) - C(3) - H(32)	120(2)	117(2)	123(2)	118(2)	C(9) - C(8) - H(82)	116(2)	120(2)	115(2)	119(2)
H(31) - C(3) - H(32)	115(3)	116(3)	113(2)	121(2)	H(81) - C(8) - H(82)	121(2)	112(2)	117(2)	112(3)
C - C(4) - C(5)	124,0(2)	125,4(2)	124,1(2)	125,5(2)	C(7) - C(9) - C(8)	59,9(2)	60,1(2)	60,1(2)	60,0(2)
C - C(4) - C(6)	124,7(3)	124,0(2)	124,4(2)	124,3(2)	C(7) - C(9) - H(91)	116(2)	117(2)	116(2)	124(2)
C - C(4) - H(4)	111(2)	114(2)	113(2)	109(2)	C(7) - C(9) - H(92)	121(2)	119(2)	119(2)	115(2)
C(5) - C(4) - C(6)	59,3(2)	59,5(2)	58,9(2)	59,6(2)	C(8) - C(9) - H(91)	120(2)	116(2)	118(2)	109(2)
C(5) - C(4) - H(4)	115(2)	113(2)	111(2)	114(2)	C(8) - C(9) - H(92)	116(2)	120(2)	115(2)	117(2)
C(6) - C(4) - H(4)	115(2)	110(2)	115(2)	117(2)	H(91) - C(9) - H(92)	114(2)	114(3)	116(2)	117(3)

Tab. 7. Torsionswinkel von 5

	I	II	III	IV
C(1) - C - C' - C4'	59,4	60,4	-59,9	-59,5
C(1) - C - C' - C7'	-59,4	-59,8	60,4	60,3
C(4) - C - C' - C7'	61,2	59,8	-59,7	-60,2

von 15 Reflexen konnten die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstanten bestimmt werden. Die Intensitäten von 5389 Reflexen hkl wurden nach dem ω -Verfahren (Mo- K_{α} , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $29.3 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Dabei wurden nur Reflexe berücksichtigt, die durch einen Prescan als beobachtbar ($F > 3\sigma(F)$) erkannt worden sind. Die Auswertung erfolgte mit dem SHELXTL-System auf einem Gerät Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden konnten die Phasenbeziehungen von 236 Reflexen ($E_{\min} = 1.8$) und damit die Molekülgerüste bestimmt werden. Die Verfeinerungen aller Parameter (H-Atome isotrop) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergaben schließlich $R = 0.060$ ($R_w = 0.060$).

Die Titelverbindung kristallisiert triklin ($P\bar{1}$; Nr. 2) mit $a = 1079.9(5)$, $b = 1434.7(5)$, $c = 1062.9(5)$ pm, $\alpha = 96.57(4)^{\circ}$, $\beta = 90.57(4)^{\circ}$ und $\gamma = 96.74(4)^{\circ}$. $V = 1.62421 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $D_{10} = 1.106 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Formeleinheiten in der Art, daß je eine Molekülhälfte die asymmetrische Einheit bildet. Die Atomparameter sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Atombezeichnung kann Abb. 1, Bindungsabstände und -winkel können Tab. 6 und 7 entnommen werden³²⁾.

- 1) 1a) XXI. Mittel.: S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 2238 (1983). – 1b) XXII. Mittel.: G. Kratt, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber., im Druck. – 1c) XXIII. Mittel.: H.-D. Beckhaus, J. Schaezter und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1983**, 3307.
- 2) Aus der Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975, und der Dissertation W. Bernlöhr, Univ. Freiburg 1983.
- 3) Übersicht bei C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- 4) 4a) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980). – 4b) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 5) 5a) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **112**, 1808 (1979); H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty und K. Mislow, ebenda **113**, 1867 (1980). – 5b) G. Kratt, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 3235 (1983).
- 6) 6a) W. Barbe, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1017 (1983). – 6b) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1043 (1983).
- 7) H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **24**, 185 (1983).
- 8) 8a) J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **92**, 978 (1970), und dort zit. Lit. – 8b) J. C. Martin, J. E. Schultz und J. W. Timberlake, Tetrahedron Lett. **1967**, 4629. – 8c) E. S. Huyser und J. D. Taliaferro, J. Org. Chem. **28**, 3442 (1963); E. S. Huyser und D. T. Wang, ebenda **29**, 2720 (1964). – 8d) D. F. McMillen, D. M. Golden und S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinet. **3**, 359 (1971). – 8e) D. E. Applequist und J. A. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1543 (1964). – 8f) D. C. Neckers und A. P. Schaap, J. Org. Chem. **32**, 22 (1967).
- 9) Zur Cyclopropylcarbinyll-Homoallyl-Umlagerung von Radikalen s. z. B. D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **13**, 317 (1980); A. L. J. Beckwith und G. Moad, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 1473; A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith und A. K. Sereilis, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1734 (1980).
- 10) 10a) W. Duisman, R. Hertel, J. Meister und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1820. – 10b) P. S. Engel, Chem. Rev. **80**, 99 (1980). – 10c) Siehe aber auch J. J. Dannenberg und D. Rocklin, J. Org. Chem. **47**, 4529 (1982).
- 11) J. W. Timberlake und J. C. Martin, J. Org. Chem. **33**, 2360 (1968).
- 12) E. Osawa, Y. Onuki und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7475 (1981), und zit. Lit.
- 13) S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 2219 (1983); P. G. Gassmann und R. C. Hoye, J. Am. Chem. Soc. **103**, 215 (1981); C. A. Johnson, A. Guenzi, R. B. Nachbar, J. F. Blount, O. Wennerström und K. Mislow, ebenda **104**, 5163 (1982), und Ref. ¹¹⁾.
- 14) 14a) N. L. Allinger und Y. H. Yuh, QCPE-Program, Nr. 395 (1980). – 14b) N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 15) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und J. E. Anderson, Tetrahedron **38**, 2299 (1982).
- 16) H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, Chem. Ber. **113**, 3441 (1980).

- ¹⁷⁾ Berechnet mit den Single-Conformation-Inkrementen von *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- ¹⁸⁾ Die Spannungsenthalpie des Cyclopropan wurde experimentell zu $28.12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt unter Verwendung der Single-Conformation-Inkmente¹⁶⁾: *J. W. Knowlton* und *F. D. Rossini*, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **43**, 113 (1949).
- ¹⁹⁾ *H.-D. Beckhaus, M. Flamm* und *C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1805 (1982).
- ²⁰⁾ ^{20a)} *H.-D. Beckhaus, G. Hellmann* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **111**, 72 (1978). — ^{20b)} *G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr* und *C. Rüchardt*, *Thermochim. Acta* **62**, 279 (1983).
- ²¹⁾ Pro Cyclopropylring in **5** wurde von dem Rechenwert der Gesamtspannung die ebenfalls mit dem Kraftfeld MM2 berechnete Spannungsenthalpie von $28.76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgezogen.
- ²²⁾ Für eine ausführliche Diskussion s. Dissertation *W. Bernlöhr*²⁾.
- ²³⁾ Torsionsenergien werden im MM2-Kraftfeld¹⁴⁾ durch folgende Potentialfunktionen beschrieben:
$$E_{\omega} = \frac{V_3}{2} (1 + \cos \omega) + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 2\omega) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\omega)$$
; für den abgebildeten Interplanarwinkel, der in **5** 24mal vorkommt, wird für V_3 ein Wert von 4.500 im Programm vorgeschlagen (zum Vergleich: bei *n*-Alkanen beträgt $V_3 = 0.093$).
- ²⁴⁾ Siehe z. B. *D. Braun, W. Brendlein* und *F. Quella*, *Monatsh. Chem.* **110**, 699 (1979); *J. J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard* und *M. J. Bourgois*, *Thermochim. Acta* **30**, 103 (1979); *J. B. Bop, C. Filliatre, B. Maillard* und *J. J. Villenave*, ebenda **43**, 339 (1981), und zit. Lit.; *O. Nuyken, J. Gerum* und *R. Steinhausen*, *Makromol. Chem.* **180**, 1497 (1979).
- ²⁵⁾ Dissertation *W. Bernlöhr*²⁾. — ^{25a)} S. 236. — ^{25b)} S. 230. — ^{25c)} S. 241.
- ²⁶⁾ *S. Sunner*, *Basic Principles of Combustion Calorimetry*, in *Combustion Calorimetry, Experimental Chemical Thermodynamics and Thermochemistry* (*S. Sunner* und *M. Mansson*, Herausgeber), S. 13, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1979.
- ²⁷⁾ *M. Smisek*, persönliche Mitteilung 1980. Aktuelle Auskunft: Fa. Laborgerätetechnik GmbH, D-7808 Waldkirch-Buchholz.
- ²⁸⁾ *W. N. Hubbard, D. W. Scott* und *G. Waddington*, *Standard States and Corrections for Combustion in a Bomb at Constant Volume in Experimental Thermochemistry* (Herausgeber *F. D. Rossini*), S. 75, Interscience Publishers, New York 1956.
- ²⁹⁾ *T. Clark, T. Knox, H. Mackle, M. A. McKervey* und *J. J. Rooney*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **71**, 2107 (1975).
- ³⁰⁾ *W. Hemminger* und *G. Höhne*, *Grundlagen der Kalorimetrie*, S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ³¹⁾ *R. Kaiser* und *G. Gottschalk*, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1972.
- ³²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50028, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[183/83]