

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 31<sup>1)</sup>

## Stereoselektive Bildung und Spaltung der Dimeren des 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)neopentyl-Radikals

Anuschirwan Peyman<sup>a</sup>, Hans-Dieter Beckhaus<sup>a</sup>, Dirk Kramer<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>, Hans Georg von Schnering<sup>b</sup> und Christoph Rüchardt<sup>\*a</sup>Institut für Organische Chemie und Biochemie<sup>a</sup>,  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg i.Br.Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 9. Januar 1991

**Key Words:** Bond formation, C–C, stereoselectivity of / Bond cleavage, C–C, kinetics of / Calculations, force field

### Thermolabile Hydrocarbons, 31<sup>1)</sup>. – Stereoselective Formation and Cleavage of the Dimers of the 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)neopentyl Radical

The 1,2-diaryl-1,2-di-*tert*-butylethanes *meso*- and DL-**6** are synthesised by partial catalytic hydrogenation of the parent dinaphthylethanes **5**. The crystal structure of *meso*-**6** was obtained experimentally and calculated by molecular mechanics methods (MM2). It is shown, that 1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)neopentyl radical **8** forms its dimers **6** with high stereoselectivity, e.g. DL-**6**: *meso*-**6** = 45 (at –20°C) and 7.07 (at 100°C). The selectivity was measured over a range of 300 K by using several radical precursors. The difference of the enthalpy of activation has been derived for the two dimerisation reactions:  $\Delta H_{\text{dim}}^{\ddagger}(\text{DL} - \text{meso}) = -2.8 \pm 0.2$  kcal/mol. The cleavage of DL-**6** and of *meso*-**6** into **8** was measured kineti-

cally, and the enthalpies of activation  $\Delta H_{\text{dis}}^{\ddagger} = 46.2 \pm 0.6$  (DL-**6**) and  $52.6 \pm 1.3$  kcal/mol (*meso*-**6**) and the entropies of activation  $\Delta S_{\text{dis}}^{\ddagger} = 8.4 \pm 0.6$  (DL-**6**) and  $20.0 \pm 2.5$  e.u. (*meso*-**6**) have been obtained. A complete thermodynamic cycle is constructed by using the calculated (MM2) heats of formation  $\Delta H_f^{\circ} = -27.6$  (DL-**6**) and  $-30.0$  kcal/mol (*meso*-**6**). Thus, the diastereomer (DL-**6**), which is formed preferentially, appears to be the thermodynamically and kinetically less stable one. It turns out, that the high stereoselectivity of the dimerisation of **8**, compared to the parent 1-phenyl-neopentyl radical (**2a**), is mainly caused by the steric repulsions between the approaching radicals.

Die Herstellung enantiomeren- bzw. diastereomerenreiner Verbindungen, die 1894 erstmals Emil Fischer mit der Homologisierung von Zuckern nach der Cyanhydrin-Methode gelang<sup>2a)</sup>, läßt sich heute als eines der Hauptziele der organischen Chemie bezeichnen<sup>2b)</sup>. Mehr als alle anderen nicht-kovalenten Kräfte sind sterische Wechselwirkungen für das Auftreten stereodifferenzierender Reaktionen verantwortlich<sup>3)</sup>. Der Einfluß dieser sterischen Wechselwirkungen läßt sich besonders günstig in Radikalreaktionen verfolgen, da diese oft ohne die störenden Einflüsse elektronischer Wechselwirkungen, H-Brücken, Chelateffekte etc., ablaufen. Die Untersuchung stereochemischer Aspekte zwischen Reaktionen von Radikalen stand daher in den letzten Jahren im Mittelpunkt des Interesses zahlreicher Arbeiten<sup>4–6)</sup> und wurde kürzlich von Porter und Krebs in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt<sup>7)</sup>. In früheren Arbeiten<sup>8,9a)</sup> hatten wir uns mit der stereoselektiven Dimerisierung *para*-substituierter 1-Phenylneopentyl-Radikale **2** beschäftigt. Dabei konnten wir eine interessante Variation der Selektivität mit dem *para*-Substituenten R bei der Bildung der Diastereomeren **3** feststellen (Schema 1).

Aus der praktisch nicht gegebenen Temperaturabhängigkeit der Selektivität ließ sich auf eine Entropiekontrolle der Dimerisierung schließen. Wir glaubten, daß sich durch die

Einführung einer weiteren Unsymmetrie in das an sich schon unsymmetrische 1-Phenylneopentyl-Radikal, nämlich einer Substitution in *ortho*- oder *meta*-Position, eine Steigerung der Selektivität erreichen ließe, da sich eine solche Substitution auf die diastereomeren Stoßkomplexe<sup>8,9)</sup> unterschiedlich auswirken sollte. Im folgenden beschreiben wir die Resultate, die wir bei der Dimerisierung des 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)neopentyl-Radikals **8** erhielten. Diese Spezies läßt sich als ein gleichzeitig *ortho*- und *meta*-substituiertes Derivat des 1-Phenylneopentyl-Radikals<sup>10)</sup> bezeichnen. Um möglichst detaillierte Informationen über den Übergangszustand zu erhalten, wurde auch die Kinetik des Zerfalls der dimeren Produkte, DL- und *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-di(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)hexan (DL-**6** und *meso*-**6**), also der Rückreaktion, vermessen.

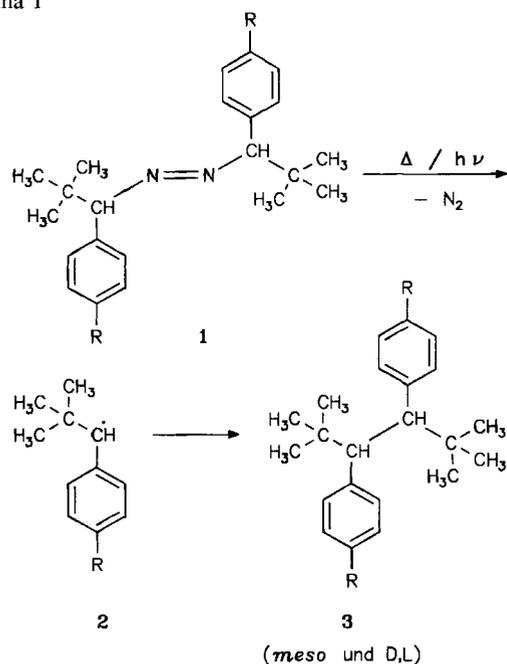
### Resultate

#### Synthese von DL-**6** und *meso*-**6**

Um eine eindeutige Konfigurationszuordnung treffen zu können, wurden DL-**6** und *meso*-**6** unabhängig synthetisiert und die Struktur von *meso*-**6** durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Synthese gelang durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Naphthyl-Verbindungen 2.2.5.5-

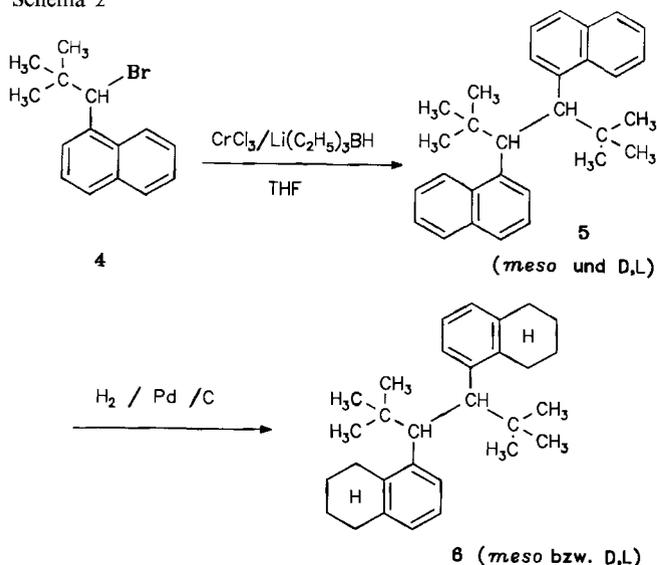
Tetramethyl-3,4-di(1-naphthyl)hexan (*DL*-5 und *meso*-5), die wiederum durch Dimerisierung des Halogenids 4 mit Cr<sup>II</sup> gewonnen werden.

Schema 1



R	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl
	a	b	c
D,L- 3/ meso -3	0.81	0.49	1.26

Schema 2



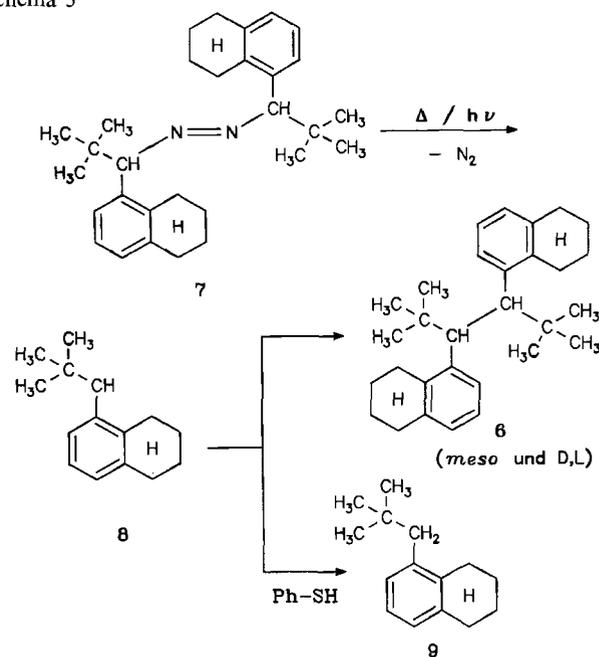
Während die Dimerisierung in wässrigem DMF mit CrCl<sub>2</sub> überwiegend zum  $\alpha,p$ -Dimeren führt<sup>(1)</sup>, liefert die Synthese in THF mit CrCl<sub>3</sub>/Li(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BH<sup>(2)</sup> zu 84% die gewünschten diastereomeren  $\alpha,\alpha$ -Dimeren 5 (*DL*: *meso* = 3:1). Als problematisch erweist sich die Trennung der Diastereomeren, die schließlich durch präparative HPLC und anschließende

Umkristallisation aus Ethanol rein erhalten werden konnten. Die katalytische Hydrierung verlief glatt, jedoch wurde, in Abhängigkeit von Katalysator-Charge und Reaktionsbedingungen, eine Umwandlung der Diastereomeren 5 in einander beobachtet (bis zu 30%).

### Stereoselektivität der Rekombination von 8

Die thermische Stabilität der Azo-Verbindung 7 war zuvor mit kinetischen Messungen bestimmt worden<sup>(10)</sup>. Danach zerfällt 7 mit einer Aktivierungsenthalpie von 40.3 kcal/mol und einer Aktivierungsentropie von 18 e. u. und besitzt bei 156°C eine Halbwertszeit von 1 h. Zur Radikalerzeugung wurde eine 0.06 M Lösung der Azo-Verbindung 7 in *n*-Nonan unter N<sub>2</sub> über mindestens 10 Halbwertszeiten erhitzt.

Schema 3



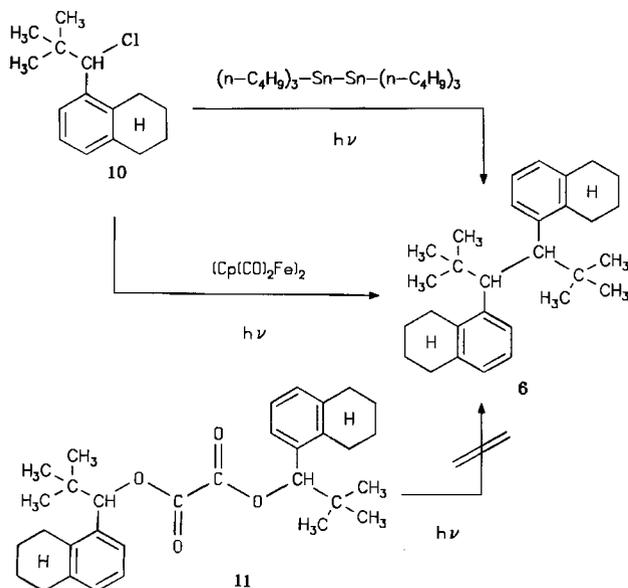
Die Ausbeuten an diastereomeren Dimeren *DL*-6 und *meso*-6 wurden gaschromatographisch bestimmt. Wie Kontrollversuche zeigten, sind die Diastereomerenverhältnisse unabhängig von der Thermolysezeit, d. h. die Dimeren *DL*-6 und *meso*-6 waren unter den Bedingungen der Reaktion stabil.

Eine Ausdehnung des Meßbereichs auf hohe Temperaturen mit extrem kurzen Halbwertszeiten von 7, gelang durch Verwendung des Gaschromatographen. Bei der Einspritzung einer 0.06 M Lösung der Azo-Verbindung 7 in den Gaschromatographen, mit einer Injektortemperatur von 280°C, zersetzte sich 7 vollständig, und *DL*- und *meso*-6 waren die einzigen nachweisbaren Produkte. Durch die schnelle Erhitzung der Probe im Injektor wurde vermieden, daß wesentliche Anteile von 6 bereits bei tieferen Temperaturen gebildet wurden, wie das bei der Ampullentechnik zu befürchten wäre.

Der Versuch, die Radikale 8 bei tieferen Temperaturen durch Photolyse der Azo-Verbindungen zu erhalten, gelang bei 100°C. Bei Raumtemperatur entstanden jedoch mehrere

Nebenprodukte mit ähnlicher GC-Retentionszeit wie die Dimeren **6**, die eine Auswertung nicht erlaubten. Daher mußte bei dieser Temperatur auf andere Möglichkeiten der Radikalerzeugung zurückgegriffen werden.

Schema 4



Die Photolyse des Oxalats **11** in verschiedenen Lösungsmitteln unter  $N_2$  bei 254 nm war nicht erfolgreich. Auch hier traten im Retentionsbereich der Dimeren **7–8** Produkte auf. Durch GC/MS-Analyse konnte ausgeschlossen werden, daß die Dimeren DL-**6** und *meso*-**6** in Ausbeuten von  $>5\%$  entstanden.

Erfolgreich war schließlich die Photolyse einer 0.1 M Lösung des Chlorids **10** in Benzol in Gegenwart von Hexabutyldistannan unter  $N_2$  bei 25°C (254 nm). Das Verhältnis DL-**6**/*meso*-**6** betrug hier  $22 \pm 1$ . Auch bei einer weiteren Methode zur Erzeugung von **8**, nämlich bei der Bestrahlung von **10** in Gegenwart von dimerem Dicarboxylcyclopentadienyleisen<sup>13)</sup> unter Argon mit einer Tageslichtlampe, entstanden die Dimeren in guter Ausbeute. Bei 25°C betrug das Verhältnis DL-**6**/*meso*-**6**  $24 \pm 1$  und bei  $-20^\circ C$  sogar  $45 \pm 1$ .

Um sicherzugehen, daß die Ergebnisse nicht durch entstandenes  $\alpha,p$ -Dimeres verfälscht waren, wurden thermolysierte bzw. photolysierte (s. u.) Kontrollproben mit Trifluoressigsäure versetzt. Dabei änderten sich jedoch weder die Diastereomerenverhältnisse, noch entstanden Produkte, die für die Reaktion von  $\alpha,p$ -Dimeren mit Säure typisch sind, wie etwa rearomatisierte  $\alpha,p$ -Dimere<sup>9b)</sup> oder (kationische) Fragmentierungsprodukte<sup>9b)</sup>.

Zwei weitere Beobachtungen verdienen noch Beachtung, weil sie Medieneffekte als Ursache der aufgezeigten Selektivität ausschließen. Einerseits erwies sich die Selektivität als unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels. Die Variation der Kettenlänge des verwendeten *n*-Alkans, es wurde bis zu  $C_{30}$  in den Thermolysen eingesetzt, zeigte keinen Einfluß auf die gemessene Selektivität. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Selektivität nicht etwa von einem

Käfigeffekt<sup>14)</sup> beeinflusst wird. Es ließen sich durch Zusatz von Thiophenol alle Radikale als Monomer **9** abfangen. Ein Memoryeffekt der Konfiguration der Azo-Verbindung (es wurde ein nicht genau charakterisiertes Diastereomerenmisch von **7** eingesetzt), wie er im Kristall oder in hochviskosen Medien gefunden wurde<sup>10)</sup>, ist damit bei diesen Versuchen ausgeschlossen.

Tab. 1. Stereoselektivität der Dimerisierung von **2** zu DL-**3** und *meso*-**3**

Temp. [ $^\circ C$ ]	DL- <b>6</b> / <i>meso</i> - <b>6</b> <sup>a)</sup>	Ausb. an <b>6</b> <sup>b)</sup> (%)	Ausb. an Hydrazon <sup>i)</sup> (%)	Ausb. an <b>9</b> (%)
280.0 <sup>c)</sup>	$2.52 \pm 0.01$	99	0	0
280.0 <sup>c)</sup>	$2.68 \pm 0.05$	99	0	0
200.0 <sup>d)</sup>	$3.37 \pm 0.05$	51	10	30
180.0 <sup>d)</sup>	$3.73 \pm 0.07$	89	0	10
170.0 <sup>d)</sup>	$4.44 \pm 0.12$	72	5	10
170.0 <sup>e)</sup>	$4.26 \pm 0.04$	70	15	5
162.0 <sup>d)</sup>	$4.65 \pm 0.12$	54	21	11
138.0 <sup>d)</sup>	$5.43 \pm 0.43$	69	14	12
100.0 <sup>f)</sup>	$7.07 \pm 0.01$	62	5	30
25.0 <sup>g)</sup>	$22 \pm 1$	$>90$	—	4
25.0 <sup>h)</sup>	$24 \pm 1$	$>90$	—	—
$-20.0$ <sup>h)</sup>	$45 \pm 1$	$>90$	—	—

<sup>a)</sup> Das Produktverhältnis der Diastereomeren wurde direkt aus dem Verhältnis der Peakflächen im GC bestimmt. — <sup>b)</sup> Ausbeute der Summe der Diastereomeren **6** mit innerem Standard bestimmt. — <sup>c)</sup> Radikalerzeugung durch Einspritzung von **7** in den Gaschromatographen, Temp. des Injektors  $280^\circ C$ . — <sup>d)</sup> Radikalerzeugung durch Thermolyse von **7** in Lösung. — <sup>e)</sup> Thermolyse von **7** unter Zusatz von 0.1%  $CF_3CO_2H$ . — <sup>f)</sup> Radikalerzeugung durch Photolyse von **7**. — <sup>g)</sup> Radikalerzeugung durch Photolyse von **10** in Gegenwart von Hexabutyldistannan, Ausbeute an **6** bezogen auf eingesetztes **10**. — <sup>h)</sup> Radikalerzeugung durch Photolyse von **10** in Gegenwart von dimerem Dicarboxylcyclopentadienyleisen, Ausbeute an **6** bezogen auf eingesetztes **10**. — <sup>i)</sup> Das zum Azoalkan **7** tautomere Hydrazon.

Die Ergebnisse der über einen Temperaturbereich von  $300^\circ C$  ausgedehnten Versuche finden sich in Tab. 1. Die Korrelation der Logarithmen der Selektivitäten gegen die reziproke absolute Temperatur (van't-Hoff-Plot) lieferte die Differenzen der Aktivierungsdaten:  $\Delta H^\ddagger(DL) - \Delta H^\ddagger(meso) = -2.79 \pm 0.2$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger(DL) - \Delta S^\ddagger(meso) = -3.4 \pm 0.5$  e. u. (Korrelationskoeffizient  $r = 0.9957$ ).

#### Kinetik des thermischen Zerfalls von DL- und *meso*-**6**

Die kinetischen Messungen der Thermolysereaktionen wurden wie früher beschrieben<sup>15,16)</sup> mit der Ampullentechnik unter  $N_2$  durchgeführt. Die Konzentrationsabnahme der Kohlenwasserstoffe wurde durch GC-Analyse mit innerem Standard verfolgt. Unter  $300^\circ C$  wurde ein Ölthermostat verwendet, darüber ein mit geschmolzenem Zinn gefüllter Thermostat. Selbst bei höchsten Temperaturen konnte noch eine Temperaturkonstanz bis zu  $\pm 0.3^\circ C$  erreicht werden. Um den Fehlereinfluß der Temperatur gering zu halten, wurden Messungen über einen möglichst großen Temperaturbereich (ca.  $40^\circ C$ ) durchgeführt. Als Solvens diente *n*-Decan, als Radikalfänger 9,10-Dihydroanthracen. Die erhaltenen Aktivierungsdaten sind in Tab. 2 zusammengestellt; Resultate der kinetischen Messungen finden sich in Tab. 4.

Tab. 2. Aktivierungsdaten der Thermolyse der Diastereomeren DL-6 und *meso*-6 sowie DL-3a und *meso*-3a und die Kraftfeldberechneten (MM2) Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$

	$\Delta G^\ddagger$ (300°C) [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [e.u.]	$T_{1/2}^{(b)}$ [°C]	$\Delta H_f^\circ$ [kcal/mol]
DL-6	41.4	46.2 ± 0.6	8.4 ± 1.1	270	-27.56
<i>meso</i> -6	41.4	52.6 ± 1.3	20.0 ± 2.5	270	-29.96
DL-3a <sup>a)</sup>	45.1	48.6 ± 1.2	6.0 ± 2.0	280	-2.82
<i>meso</i> -3a <sup>a)</sup>	42.2	50.0 ± 0.2	13.7 ± 0.3	313	-6.47

a) Werte aus Lit.<sup>8)</sup>. — b) Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt.

#### Kristallstruktur von *meso*-6 und errechnete Strukturdaten

Die Struktur von *meso*-6 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die wichtigsten Strukturdaten finden sich in Tab. 3, in der sich zu Vergleichszwecken auch die entsprechenden Werte einer MM2-Rechnung<sup>17)</sup> sowohl von *meso*-6 als auch von DL-6 finden. *meso*-6 nimmt eine *anti*-Konformation ein und ist zentrosymmetrisch. Die gleiche Konformation wurde bereits für *meso*-3,4-Dimesityl-2,2,5,5-tetramethylhexan<sup>8)</sup> gefunden.

Tab. 3. Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Spannungsenergien der Dimeren *meso*- und DL-6 und des Radikals 8 aus MM2-Rechnungen<sup>10)</sup> sowie Kristallstrukturdaten von *meso*-6

	<i>meso</i> -6 (X-ray)	<i>meso</i> -6 (MM2)	DL-6 (MM2)	8 (MM2)
L(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	157.7	157.7	157.5	—
L(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	160.3	158.1	157.5	151.7
L(C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> )	154.0	153.4	153.8	146.5
B(C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	116.3	119.0	120.8	—
B(C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> )	111.7	113.3	110.1	—
B(C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H)	102.7	104.5	104.7	—
B(C <sub>Ar</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	109.1	109.1	109.6	128.8
B(C <sub>Ar</sub> -C <sub>1</sub> -H)	110.9	106.4	105.6	116.7
B(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H)	105.7	103.0	104.8	114.5
T(C <sub>Ar</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> ) <sup>a)</sup>	180.0	180.0	23.8	—
T(C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> -C <sub>ortho</sub> )	56.7	58.8	59.8	—
T(C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> -C <sub>ortho</sub> )	-73.7	-76.4	-75.4	14.2
T(H-C <sub>1</sub> -C <sub>Ar</sub> -C <sub>ortho</sub> )	170.3	173.1	172.2	-166.0
Spannung [kcal/mol] <sup>b)</sup>	—	22.90	25.30	7.53

a) L: Bindungslänge [pm]; B: Bindungswinkel [°]; T: Torsionswinkel [°]; C<sub>ortho</sub>: C-2 des Tetrahydronaphthyl-Rings; C<sub>Ar</sub>: C-1 des Tetrahydronaphthyl-Rings; C<sub>1</sub>: C-3 bzw. C-4 der Hexan-Kette; C<sub>2</sub>: C-2 bzw. C-5 der Hexan-Kette. — b) Spannungsenergie aus Kraftfeldrechnung (s. Tab. 2).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt (s. Abb. 1), daß *meso*-6 im Bereich des hydrierten Sechsrings fehlgeordnet ist. Diese Fehlordnung läßt sich als statistische Verteilung zweier Bootkonformationen auffassen. Die EFF-Rechnung weist jedoch zwei energiegeliche Sesselkonformationen als um ca. 4 kcal/mol günstiger aus. Wie Tab. 2 zeigt, stimmen die übrigen Strukturparameter aus Röntgenstrukturanalyse und EFF-Rechnung recht gut überein.

Tab. 3 enthält auch die mit MM2 berechneten Werte der Struktur des Radikals 8. An einer Struktur ist bemerkenswert, daß das Radikalzentrum um 14° gegen die Ebene des

Aromaten verdrillt ist. Dies ist eine Folge der Abstoßung zwischen den *ortho*-CH<sub>2</sub>-Gruppen des anellierten Ringes und des  $\alpha$ -Wasserstoff-Atoms des Radikals.

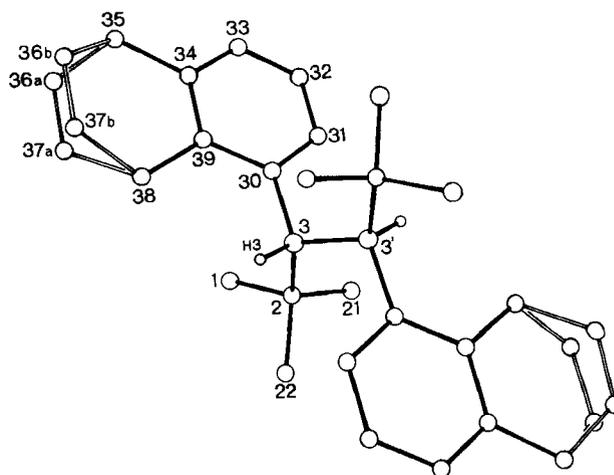


Abb. 1. Resultat der Kristallstrukturanalyse von *meso*-6

#### Diskussion

Aus den Ergebnissen der Thermolyse-Kinetik von DL- und *meso*-6 und den aus EFF-Rechnungen erhaltenen Standardbildungsenthalpien dieser Verbindungen läßt sich ein Energiediagramm erstellen, das die relative Lage der diastereomeren Übergangszustände charakterisiert (Abb. 2, oben). Zur Charakterisierung des Grundzustands dient die mit MM2 errechnete Standardbildungsenthalpie. Die Lage der Übergangszustände errechnet sich dann durch Addition der experimentellen  $\Delta H^\ddagger$ -Werte des Zerfalls.

Die Besonderheiten werden deutlich beim Vergleich mit den 1,2-Diphenylethanen DL- und *meso*-3a, den Dimeren des 1-Phenylneopentyl-Radikals 2a<sup>8)</sup> (Abb. 2, oben).

**Grundzustand:** Sowohl bei 3a, wie auch bei 6 ist das DL-Isomere die energiereichere, d. h. gespanntere Verbindung (s. Tab. 2). Die Standardbildungsenthalpie von DL-3a liegt um 3.65 kcal/mol höher als diejenige von *meso*-3a. Beim Übergang zu 6, d. h. bei Einführung des anellierten Sechsrings, steigt die Spannungsenergie: bei der *meso*-Form um 8.2 und bei der DL-Form nur um 6.9 kcal/mol. Die Differenz  $\Delta H_f^\circ(\text{DL}) - \Delta H_f^\circ(\text{meso})$  erniedrigt sich dadurch bei 6 auf 2.4 kcal/mol. Dies ist zunächst überraschend, da *meso*-6 eine *anti*-Konformation mit weiter entfernten Aryl-Ringen einnimmt, während DL-6 eine Vorzugskonformation mit *gauche*-ständigen Aryl-Gruppen besitzt (Torsionswinkel C<sub>Ar</sub>-C-C-C<sub>Ar</sub> = 23.8°); die Grundkörper DL- und *meso*-3a besitzen die analogen Vorzugskonformationen.

Berücksichtigt man jedoch, daß von den Cyclohexan-Ringen auch (van-der-Waals-)Attraktionen ausgehen, wird das Phänomen verständlich. Die zusätzliche Attraktion zwischen den Ringsystemen ist in der *meso-anti*-Struktur wegen der größeren Entfernung (Abb. 1) der anellierten Cyclohexan-Ringe geringer als in der *gauche*-Struktur von DL-6.

**Übergangszustand:** Der stereospezifische Einfluß des anellierten Sechsrings prägt die energetische Abfolge der Über-

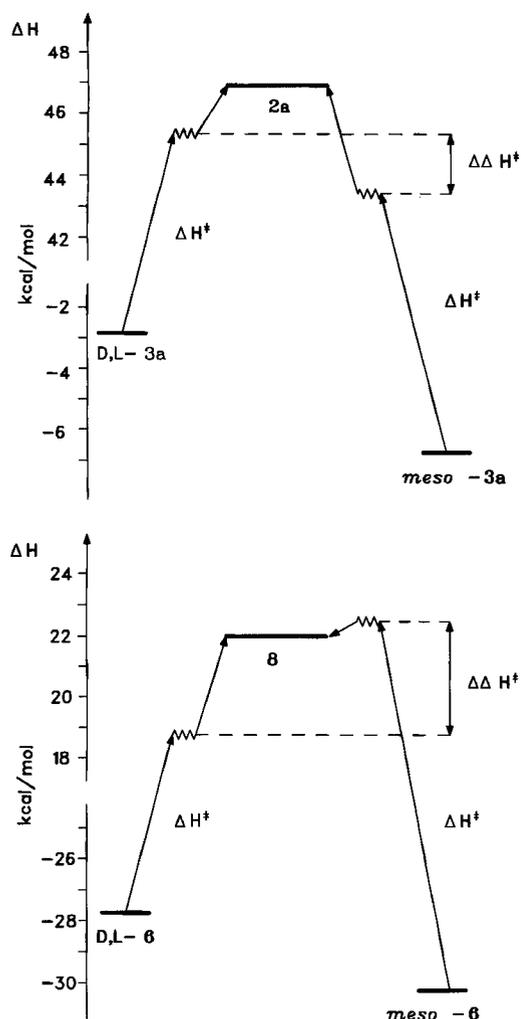


Abb. 2. Energiebilanz der homolytischen Spaltung und Bildung der Dimeren *meso*- und DL-**3a** (oben) sowie *meso*- und DL-**6** (unten);  $\Delta H_{\text{dis}}^{\ddagger}$  aus kinetischen Messungen, s. Tab. 2,  $\Delta H_{\text{f}}^{\ddagger}$  aus Kraftfeldrechnungen<sup>10)</sup>

gangszustände im gleichen Sinne wie die der Dimeren. Wiederum ist der Energieunterschied zwischen dem aktivierten Komplex von **3a** und **6** bei der Thermolyse in der DL-Form geringer als in der *meso*-Struktur. Die Unterschiede sind sogar noch stärker ausgeprägt; die Aufweitung der Strukturen vermindert insbesondere die Repulsionen zwischen den Resten, Attraktionen bestimmen noch stärker die Differenzen zwischen den diastereomeren Strukturen. Während bei **3a** der Energieunterschied zwischen den Diastereomeren (DL – *meso* = 3.65 kcal/mol) bis zum Übergangszustand der Thermolyse etwa erhalten bleibt ( $\Delta\Delta H^{\ddagger} = 2.3$  kcal/mol), invertieren die stereospezifischen Wechselwirkungen in **6** die Energieniveaus der aktivierten Komplexe. Der Übergangszustand von *meso*-**6** liegt 4 kcal/mol höher als derjenige von DL-**6**. EFF-Rechnungen<sup>18)</sup> der Übergangszustände zeigen, daß auch hier die *meso*-Diastereomeren eine *anti*-Konformation, die DL-Diastereomeren dagegen eine *gauche*-artige Konformation mit einem Winkel  $C_{\text{Ar}}-C-C-C_{\text{Ar}}$  von ca. 90° einnehmen. Für die Selektivität der Dimerisierung ist die Lage der Übergangszustände im Vergleich zur

Energie der freien Radikale wichtig. Im Fall von **3a** liegen beide Übergangszustände deutlich unter der Standardbildungsenthalpie der Radikale **2a** (s. Abb. 2, oben). Die Energiedifferenz zwischen den beiden aktivierten Komplexen kann sich deshalb bei der Dimerisierung nicht auswirken. Tatsächlich erwies sich die Selektivität der Dimerisierung von **2a**<sup>8)</sup> als rein entropiekontrolliert. Bei **6** dagegen liegt die Energie des *meso*-Übergangszustands leicht über der Standardbildungsenthalpie der freien Radikale **8**. Aus dem Enthalpiediagramm kann man also ableiten, daß die Bildung von *meso*-**6** gegenüber der von DL-**6** durch eine positive Aktivierungsenthalpie benachteiligt wird, was ausgezeichnet übereinstimmt mit der gemessenen Differenz der Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung  $\Delta H_{\text{dim}}^{\ddagger}(\textit{meso} - \text{DL}) = 2.8$  kcal/mol. Inwieweit Solvationsenergien eine Rolle spielen und wie sich die bei der Annäherung von zwei Radikalen zunächst entstehenden Stoßkomplexe auf die Aktivierungsenthalpie auswirken, muß natürlich offen bleiben.

Entropisch bevorzugt ist die Bildung von *meso*-**6** mit  $\Delta\Delta S_{\text{dim}}^{\ddagger}(\textit{meso} - \text{DL}) = 3.4$  e. u. Dies vermindert insbesondere bei höherer Temperatur die Ausbeute an DL-**6**. Diese entropische Komponente der Selektivitätssteuerung stimmt in ihrer Richtung mit der bei **3a** gefundenen überein<sup>8)</sup>. Die Ursache sehen wir in den stereospezifischen Unterschieden der Beweglichkeit in den aktivierten Komplexen und möglicherweise in der Stabilität der intermediären Stoßkomplexe. Wir sind dabei, diese Effekte einerseits durch ein modifiziertes Kraftfeldverfahren, das die Umhybridisierung der Radikale im Verlauf der Dimerisierung berücksichtigt<sup>9,18)</sup>, und andererseits durch ein Rechenverfahren, das den Vergleich von Rotationsentropien gestattet<sup>19)</sup>, zu quantifizieren und werden darüber getrennt berichten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. D. Hunkler für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. J. Wörth für massenspektrometrische Arbeiten. Herrn G. Wiesler danken wir für seine experimentelle Mithilfe.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur nach Dr. Tottoli, Büchi. – IR: Spektrometer 421 und 398, Perkin-Elmer. – NMR: Varian; WM 250, Bruker (<sup>1</sup>H-NMR) und WP 80, Bruker (<sup>13</sup>C-NMR). – MSD: MAT 44 s, Finnigan. – Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba 4130 (FID) mit 10-m-Glaskapillare FS-OV-101 und Integrator Hewlett-Packard 3390 A. – Ultrathermostat NB 315 (Ölfüllung), elektronische Regeleinheiten R10, R20, R30 sowie ein mit einer Zinn-Schmelze gefüllter Thermostat, ebenfalls mit elektronischer Temperaturregelung. – Photoreaktor 400 m (400 W), Fa. Gräntzel, mit Gräntzel Transformator 2 × 2000 V, 25–250 mA regulierbar, mit 350-nm-Fluoreszenzfilter.

Über die Synthese der Azo-Verbindung **7** berichteten wir in einer früheren Arbeit<sup>10)</sup>.

2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propylbromid (**4**): 12.5 g (59 mmol) 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propanol<sup>11)</sup> wurden in 60 ml HBr/Eisessig (30%) gelöst und während 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde auf Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel entfernt, der

Rückstand aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 8.9 g (55%), Schmp. 77°C. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.14 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.99 (s, 1H, 1-H), 7.45–8.12 (m, 7H, Ar-H).

**2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(1-naphthyl)hexan (5):** Unter Argon wurden zu einer Suspension von 2.38 g (15 mmol) CrCl<sub>3</sub> in frisch absol. THF 15 ml einer 1 M Lösung von Lithiumtriethylborhydrid (Fa. Aldrich) bei 0°C getropft, und es wurde noch 10 min gerührt, wobei sich ein cremefarbener Niederschlag bildete. Anschließend wurden 1.38 g (5 mmol) **4**, gelöst in 30 ml absol. THF, bei 0°C zugegeben, und es wurde weitere 30 min bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 1.38 g (5 mmol) **4** in 30 ml absol. THF wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Es wurde noch 72 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbte. Es wurde auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 2.2 g eines farblosen, hochviskosen Öls. Es gelang weder eine Kristallisation der Produkte (verwendete Lösungsmittel: Ethanol, Methanol, Petrol-ether, Hexan), noch konnte durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan) eine Anreicherung eines der Diastereomeren erzielt werden. Vielmehr war im Laufe von einigen Tagen eine Verfärbung der anfangs farblosen Lösung nach Tiefgelb zu beobachten. Laut GC entstanden im höhermolekularen Bereich eine Vielzahl nicht auswertbarer Peaks. Erfolgreich war dagegen die Trennung der Diastereomeren durch präparative HPLC (Kieselgel; *n*-Hexan). Insgesamt 1.65 g (84%) **5** (DL: *meso* = 3:1) konnten so in 200-mg-Portionen pro Einspritzung getrennt werden. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den in Lit.<sup>11)</sup> beschriebenen überein.

**DL-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)hexan (DL-6):** 100 mg (0.25 mmol) DL-5 in 100 ml Essigester wurden bei 100°C und 150 atm H<sub>2</sub> während 24 h über 100 mg Pd/C (10%) (Fa. Engelhard) hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 70 mg (69%), Schmp. 196°C. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.87 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.69–1.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2.70–3.13 (m, 8H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.56 (s, 2h CHAR), 6.19–6.95 (m, 6H, Ar-H). — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 402 [M<sup>+</sup>] (1), 290 (12), 289 (45), 202 (16), 201 [M<sup>+</sup>/2] (67), 159 (22), 145 (32), 131 (13), 129 (12), 69 (21), 57 (100).

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub> (402.67) Ber. C 89.49 H 10.51  
Gef. C 89.26 H 10.46

In einem weiteren Ansatz wurden 240 mg (0.5 mmol) DL-5 in 100 ml Essigester bei 150°C und 150 atm H<sub>2</sub> während 24 h über 100 mg Pd/C (10%) (Fa. Janssen) hydriert. Dabei konnte laut GC ca. 30% Isomerisierung zu *meso*-**6** beobachtet werden.

**meso-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)hexan (meso-6):** 100 mg (0.25 mmol) *meso*-5 wurden wie bei der Synthese von DL-6 beschrieben bei 100°C und 150 atm H<sub>2</sub> während 24 h über 100 mg Pd/C (10%) (Fa. Engelhard) hydriert und aufgearbeitet; Ausb. 55 mg (54%), Schmp. 239°C. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.52 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.67–1.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2.39–3.10 (m, 8H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.54 (s, 2H, CHAR), 6.89–7.35 (m, 6H, Ar-H). — MS (CI, NH<sub>3</sub>): *m/z* (%) = 403 [M<sup>+</sup> + 1] (11), 365 (32), 364 (100), 363 (14), 362 (11), 306 (33), 289 (11), 218 (14), 201 [M<sup>+</sup>/2] (12), 173 (13), 129 (28), 78 (25).

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub> (402.67) Ber. C 89.49 H 10.51  
Gef. C 89.13 H 10.18

**1-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin:** 143 g (1.00 mol) 1-Nitro-naphthalin in 300 ml absol. Ethanol wurden 24 h bei 150°C und

150 atm H<sub>2</sub> über 3 g Raney-Nickel hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ausb. 104 g (71%), Sdp. 136°C/9 Torr (Lit.<sup>20)</sup> 114°C/3 Torr). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3330 cm<sup>-1</sup>, 3405 (NH<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.66–1.89 (m, 4H, 6-, 7-H), 2.39 (m, 2H, 5-H), 2.71 (m, 2H, 8-H), 3.48 (br. s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.43–6.90 (m, 3H, Ar-H).

**1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin:** 166 g (1.12 mol) 1-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin wurden mit 1 l 30proz. HBr in H<sub>2</sub>O versetzt und das entstandene Hydrobromid fein suspendiert. Dann wurden unter Eiskühlung 77.3 g (1.12 mol) NaNO<sub>2</sub> in 450 ml H<sub>2</sub>O so zugegeben, daß die Temperatur 3°C nicht überschritt. Die so erhaltene Diazonium-Lösung wurde bei 0°C in eine Lösung von 217 g (1.5 mol) CuBr in 600 ml 48proz. wäßrige HBr gegossen und die Mischung 1 h bei dieser Temp. gerührt. Dann wurde langsam bis zum Sieden und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde, um entstandene Phenole zu entfernen, mit NaOH versetzt und fünfmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand destilliert; Ausb. 82.7 g (35%), Sdp. 135°C/8 Torr (Lit.<sup>21)</sup> 135–140°C/16 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.77 (m, 4H, 6-, 7-H), 2.73 (m, 4H, 5-, 8-H), 6.87–7.39 (m, 3H, Ar-H).

**2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanon:** 16.7 g (0.14 mol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 50 ml absol. Ether wurden unter Rühren mit 13.7 g (0.14 mol) CuCl versetzt. Anschließend wurde bei –70°C unter Stickstoff eine aus 37.2 g (0.18 mol) 1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin und 4.40 g (0.18 mol) Magnesium-Spänen bereitete Grignard-Lösung in 70 ml absol. Ether zugegeben. Es wurde langsam erwärmt und noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde in eine eiskalte 30proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen, die Ether-Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurde je dreimal mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert; Ausb. 20.4 g (53%), Sdp. 124°C/0.8 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1673 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.22 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CCCCO), 2.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CCCCO), 6.89–7.13 (m, 3H, Ar-H).

**2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanol:** 13.1 g (62 mmol) 2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanon (gelöst in 100 ml absol. Ether) wurden in eine gerührte und eisgekühlte Suspension von 2.40 g (69 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml absol. Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde erwärmt und noch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges LiAlH<sub>4</sub> wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit einer gesättigten Kalium/Natriumtartrat-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Ether wurde entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert; Ausb. 11.3 g (85%), Sdp. 124°C/0.4 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3380 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.97 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.63–1.92 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar, OH), 2.59–2.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Ar), 4.80 (s, 1H, CHAR), 6.94–7.31 (m, 3H, Ar-H).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (218.34) Ber. C 82.52 H 10.16  
Gef. C 82.43 H 10.02

**Oxalsäure-bis{2,2-dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propyl}ester (11):** Zu einer Lösung von 5.00 g (23 mmol) 2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanol in 50 ml ab-

sol. Benzol und 15 ml absol. Pyridin wurden bei 0°C 1.27 g (10 mmol) Oxalylchlorid langsam getropft; dabei fiel Pyridinhydrochlorid aus. Es wurde 1 h unter Rückfluß gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in eiskaltes Wasser gegossen und mit HCl angesäuert, die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zuerst mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit Wasser neutral gewaschen. Es wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Zurück blieb ein Öl, das beim Stehen kristallisierte. Der Ester wurde zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert; Ausb. 3.40 g (60%), Schmp. 208°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1740, 1768 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.03 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.63–1.94 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2.62–3.14 (m, 8H, CH<sub>2</sub>Ar), 5.91 (s, 2H, CHAr), 6.95–7.29 (m, 6H, Ar-H). — MS (CI, NH<sub>3</sub>): *m/z* (%) = 509 (5), 508 [M<sup>+</sup> + 18] (11), 219 (20), 218 [M<sup>+</sup>/2 + 18 – CO<sub>2</sub>] (12), 201 (63), 108 (15).

C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (490.69) Ber. C 78.33 H 8.63  
Gef. C 78.80 H 8.53

2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propylchlorid (10): 4.9 g (23 mmol) 2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanol in 15 ml absol. Toluol wurden mit 7.7 g (65 mmol) frisch destilliertem SOCl<sub>2</sub> versetzt und 20 h zum Sieden erhitzt. Überschüssiges SOCl<sub>2</sub> wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Ether umkristallisiert; Ausb. 3.4 g (65%), Schmp. 73°C. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.06 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.59–1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CHAr), 2.58–2.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Ar), 5.19 (s, 1H, CHAr), 6.97–7.40 (m, 3H, Ar-H).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>Cl (236.83) Ber. C 76.07 H 8.94 Cl 14.99  
Gef. C 76.16 H 9.05 Cl 14.93

#### Dimerisierung von 8

Radikalerzeugung durch Thermolyse der Azo-Verbindung 7: Je 0.15 ml einer 0.06 M Lösung von 7 in säurefreien *n*-Alkanen wurden in kleine Glasampullen pipettiert. Dann wurde durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Belüften mit N<sub>2</sub> entgast, zugeschmolzen und mindestens 10 Halbwertszeiten im Thermostaten erhitzt. Die Ausbeuten an Diastereomeren 6 wurden durch GC quantitativ bestimmt [10-m-Kapillar-Säule FS-OV-101; Ofentemp. 190°C; N<sub>2</sub>-Strömungsgeschwindigkeit 5 ml/min; *t<sub>r</sub>* = 2.1 min (9), 6.15 (DL-6), 6.40 (Hydrazon), 7.20 (*meso*-6)]. Die Ausbeuteverhältnisse der Diastereomeren wurden aus den Quotienten der elektronisch integrierten Peakflächen *F* als Mittelwert mehrerer Analysen erhalten. Absolute Ausbeuten wurden mit innerem Standard (*n*-C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>) bestimmt. Die Produkte 9 und das zur Azo-Verbindung 7 tautomere Hydrazon wurden durch gekoppelte GC/MS-Analyse identifiziert.

9: MS (CI, CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 203 [M<sup>+</sup> + 1] (100), 202 (32), 201 (56), 200 (10), 187 (21), 161 (11), 146 (14), 145 (14), 71 (98).

Hydrazon: MS (CI, CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 373 [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>] (15), 207 (15), 166 (14), 158 (57), 130 (22), 91 (21), 57 (100).

Mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzte Kontrollproben zeigten identische Resultate. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Radikalerzeugung durch Photolyse der Azo-Verbindung 7: Je 1.0 ml der oben genannten Azoalkan-Lösung wurde in einem durch einen Umlaufthermostaten auf 25 bzw. 100°C (±0.2°C) temperierten kleinen Doppelmantelkolben unter N<sub>2</sub> mit Licht der Wellenlänge  $\lambda$  = 350 nm bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt (UV-Kontrolle). Bei 25°C entstanden im Retentionsbereich der Dimeren 6 mehrere, sich teilweise überlagernde Produkte, so daß eine Auswertung nicht möglich war. Dagegen entstand bei 100°C neben den Dimeren nur noch zu ca. 5% das zu 7 tautomere Hydrazon (Tab. 1).

Versuch der Radikalerzeugung durch Photolyse des Oxalats 11: Es wurden jeweils 0.005 M Lösungen von 11 in Hexadecan, Ethanol

und Benzol durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Belüften mit N<sub>2</sub> entgast und im Quarzkolben unter N<sub>2</sub> bis zur vollständigen Zersetzung (5–24 h) bei 25°C mit Licht der Wellenlänge  $\lambda$  = 254 nm bestrahlt (Photoreaktor ohne Filter). Bei der gaschromatographischen Analyse traten im Retentionszeitenbereich der Dimeren 6 sieben oder acht Produktpeaks auf. Durch GC/MS-Analyse konnten sie nicht identifiziert werden, doch konnte ausgeschlossen werden, daß die Dimeren DL-6 in Ausbeuten >5% entstanden.

Radikalerzeugung durch Photolyse des Chlorids 10 in Gegenwart von Hexabutyldistannan: 2 ml einer 0.1 M Lösung des Halogenids 10 in absol. Benzol versetzt mit 2 ml einer 0.05 M Lösung von Hexabutyldistannan in absol. Benzol wurde durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Belüften mit N<sub>2</sub> entgast und 2 h im Schlenck-Rohr aus Quarz bei Raumtemp. bestrahlt (Photoreaktor ohne Filter). Zur Abtrennung der Stannane wurde mit einer Spatelspitze KF versetzt, abfiltriert und die resultierende Lösung gaschromatographisch untersucht (s. Tab. 1).

Radikalerzeugung durch Photolyse des Chlorids 10 in Gegenwart von dimerem Dicarboxylcyclopentadienyleisen: Je 2 ml einer 0.1 M Lösung des Halogenids 10 und von dimerem Dicarboxylcyclopentadienyleisen (Fa. Fluka) in absol. Methanol wurden unter Argon 1 h mit einer Tageslichtlampe (500 W) bei Raumtemp. bzw. –20°C bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wurde das Produktgemisch gaschromatographisch analysiert.

Radikalerzeugung durch Thermolyse von 7 im Gaschromatographen: 7 läßt sich nicht unzersetzt gaschromatographieren (GC-Bedingungen s. o.). Bei der Einspritzung von 7 sind DL-6 und *meso*-6 die einzigen nachweisbaren Produkte. Sie entstehen im Verhältnis DL-6:*meso*-6 = 2.52 ± 0.01.

Kinetik der Thermolyse von DL-6 und *meso*-6: Ampullen einer von O<sub>2</sub> befreiten Lösung von DL-6 (0.012 M), *meso*-6 (0.012 M), 9,10-Dihydroanthracen (0.833 M) und als GC-Standard *n*-C<sub>26</sub>H<sub>54</sub> (6 M) in *n*-Decan wurden unter N<sub>2</sub> im Hochtemperaturthermostaten (mit Zinn-Schmelze) thermolysiert, und es wurde die Abnahme an den Dimeren 6 gaschromatographisch verfolgt (Arbeitsweise siehe Lit.<sup>15,16</sup>); GC-Bedingungen: 25-m-Kapillare mit SE30; N<sub>2</sub>-Strömungsgeschwindigkeit 4 ml/min; Ofentemp. 150°C (5 min), dann aufgeheizt auf 250°C (Heizgeschwindigkeit 10°C/min); *t<sub>r</sub>* = 2.52 min (9), 16.4 (DL-6), 17.0 (*meso*-6). Das Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung war stets streng erfüllt. Die Auswertung und statistische Fehleranalyse wurde mit dem Basic-Programm KINETIC 80 von Barbe<sup>22</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen finden sich in Tab. 4, die Aktivierungsparameter in Tab. 2.

Tab. 4. Resultate der kinetische Messungen der Thermolyse von *meso*- und DL-6

	<i>T</i> [°C]	10 <sup>5</sup> · <i>k<sub>i</sub></i> ± $\sigma$ [s <sup>-1</sup> ]
DL-6	299.4	204.9 ± 6.2
	275.6	29.29 ± 0.21
	257.6	6.854 ± 0.12
	239.0	1.395 ± 0.020
<i>meso</i> -6	288.5	87.89 ± 0.20
	272.9	31.22 ± 0.92
	261.4	8.193 ± 0.16
	246.1	1.895 ± 0.027

Drei vollständig thermolytierte Proben (10 h bei 270°C) wurden gaschromatographisch analysiert. Es wurde das Monomere **9** in einer Ausb. von 100% ( $\pm 2\%$ ) erhalten, identifiziert durch gekoppelte GC-Analyse [MS (CI, CH<sub>4</sub>) von **9** wie oben beschrieben].

Tab. 5. Kristallstrukturdaten von *meso*-3

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>;  $M_r = 402.67$ ;  $a = 893.6(2)$ ,  $b = 929.3(2)$ ,  $c = 878.1(3)$  pm;  $\alpha = 107.95(2)$ ,  $\beta = 117.96(2)$ ,  $\gamma = 76.58(2)^\circ$ ;  $V = 609.7(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.096$  g cm<sup>-3</sup>; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ . – Diffraktometer: Nicolet P3; Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße  $0.35 \times 0.35 \times 0.35$  mm,  $\omega$ -Scan,  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ . Unabhängige Reflexe: 2375, davon 2240 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]. – Lösungsmethode (SHELXTL): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach „Blocked-Cascade-Least-Squares“. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden berechnet und isotrop verfeinert.  $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$ : 14.55. –  $R = 0.082$ ,  $R_w = 0.091$ ; Maximum der Restelektronendichte:  $0.37$  e Å<sup>-3</sup>.

Tab. 6. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von *meso*-6 (Standardabweichungen)<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	Ueq
C(1)	1946(5)	6726(5)	2054(5)	72(2)
C(2)	3486(4)	5522(4)	2549(4)	48(1)
C(3)	4105(3)	5452(3)	4560(4)	36(1)
C(21)	4884(5)	5981(5)	2238(5)	70(2)
C(22)	2904(5)	4017(5)	1214(5)	74(2)
C(30)	3997(3)	7078(3)	5688(4)	37(1)
C(31)	5197(4)	8045(4)	6121(4)	45(1)
C(32)	5128(4)	9535(4)	7076(5)	53(2)
C(33)	3876(4)	81(4)	7638(5)	55(2)
C(34)	2652(4)	9173(4)	7251(4)	47(1)
C(35)	1279(5)	9885(5)	7912(6)	75(2)
C(36a)	-214(16)	8943(18)	7118(17)	86(7)
C(36b)	322(20)	8831(21)	7921(18)	98(9)
C(37a)	-326(12)	7626(12)	5893(16)	76(6)
C(37b)	313(16)	7231(14)	6892(17)	88(7)
C(38)	1261(4)	6699(4)	5765(5)	61(2)
C(39)	2678(4)	7658(3)	6250(4)	41(1)

<sup>a)</sup> Die Atompositionen C(36a) bis C(37b) wurden als Splitmodell mit dem halben Gewicht verfeinert.

**Röntgenstrukturanalyse von *meso*-6<sup>23)</sup>**: Vermessen wurde ein farblos, transparenter Einkristall der in Tab. 5 angegebenen Größe, der durch langsames Kristallisieren aus Methanol bei Raumtemp. erhalten worden war. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen mit einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Molybdän-Strahlung, Graphit-Monochromator) mit einem Scanbereich von  $1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit von  $0.5$  bis  $29.3^\circ$  min<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Bei  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$  wurde die in Tab. 5 angegebene Anzahl Reflexe  $hkl$  [ $F > 3\sigma(F)$ ] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurde. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen

und führte bei anisotroper Beschreibung zu dem in Tab. 5 angegebenen  $R$ -Wert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte mit dem SHELXTL-Programm. Ortsparameter und  $U_{\text{eq}}$ -Werte finden sich in Tab. 6.

## CAS-Registry-Nummern

**4**: 134177-83-6 / (*meso*)-**5**: 107557-89-1 / (DL)-**5**: 107557-88-0 / (*meso*)-**6**: 134177-81-4 / (DL)-**6**: 134177-82-5 / **7**: 134177-88-1 / **8**: 107557-96-0 / **9**: 134177-89-2 / **10**: 134177-87-0 / **11**: 134177-86-9 / 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propanol: 112825-70-4 / 1-Nitronaphthalin: 86-57-7 / 1-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin: 2217-41-6 / 1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin: 6134-55-0 / 2,2-Dimethylpropionylchlorid: 3282-30-2 / 2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanon: 134177-84-7 / 2,2-Dimethyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-1-propanol: 134177-85-8 / Oxalylchlorid: 79-378

- <sup>1)</sup> 30. Mitteilung: H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Schätzer, S. Hellmann, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 137.  
<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29** (1894) 3180. – <sup>2b)</sup> W. Bartmann, B. M. Trost, *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.  
<sup>3)</sup> Y. Izumi, A. Tai, *Stereodifferentiating Reactions*, Academic Press, New York 1977.  
<sup>4)</sup> H.-G. Henning, F. Pragst, J. Fuhrmann, *Z. Chem.* **24** (1984) 1.  
<sup>5)</sup> C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.  
<sup>6)</sup> C. Rüdhardt, *Top. Curr. Chem.* **88** (1980) 1.  
<sup>7)</sup> N. A. Porter, P. J. Krebs, *Top. Stereochem.* **18** (1988) 97.  
<sup>8)</sup> K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, M. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1787.  
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> A. Peyman, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1986. – <sup>9b)</sup> B. Krüger, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1990.  
<sup>10)</sup> A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713.  
<sup>11)</sup> A. Peyman, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1899.  
<sup>12)</sup> R. Sustmann, R. Altevogt, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 5167.  
<sup>13)</sup> G. Thoma, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 2907.  
<sup>14)</sup> T. Koenig, H. Fischer in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Ed.), Kap. 4, J. Wiley & Sons, New York 1973.  
<sup>15)</sup> G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3364.  
<sup>16)</sup> G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1808.  
<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> N. L. Allinger, Y. M. Yuh, *QCPE* 395. – <sup>17b)</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. – <sup>17c)</sup> U. Burkart, N. L. Allinger, *ACS Monogr.* **177** (1982). – <sup>17d)</sup> H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.  
<sup>18)</sup> A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comput. Chem.*, zur Publikation eingereicht.  
<sup>19)</sup> A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *Comput. Chem.* **14** (1990) 201.  
<sup>20)</sup> W. Davies, J. L. Everett, W. J. C. Ross, *J. Chem. Soc.* **1950** 1331.  
<sup>21)</sup> L. F. Fieser, E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2331.  
<sup>22)</sup> W. Barbe, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1982.  
<sup>23)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54459, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[23/91]