

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 11^[1]

Thermolyse von Tetraalkylpinacoldimethylethern

Hermann Birkhofer, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüdhardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 22. Juni 1992

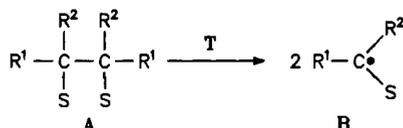
Key Words: 1,2-Dialkoxyethanes, tetraalkyl- / Strain and structure / Thermolysis, kinetics of / Radicals, stability of

Effects of Substituents on the Strength of C–C Bonds, 11^[1]. – Thermolysis of Tetraalkylpinacol Dimethyl Ethers

The products and the kinetics of the thermolysis reaction of the pinacol dimethyl ethers **1a–1f** have been studied. A linear correlation between ΔG^\ddagger (300 °C) of thermolysis and the strain enthalpies H_s of **1**, or its release D_s during the dissoziation into

radicals **2**, is observed. From this correlation a stabilization enthalpy $H_R = 2.1 \pm 0.5$ kcal/mol is deduced for α -methoxyalkyl radicals **2** as compared to *tert*-alkyl radicals.

Der Einfluß von Substituenten auf die Bildungsgeschwindigkeit von α -substituierten Alkyl-Radikalen, z. B. SCH_2 ist ein Thema großer Aktualität^[2–8]. Dabei wird die Interpretation der Ergebnisse bis in die jüngste Zeit oft anhand der Resonanz-Stabilisierungsenthalpie (RSE oder H_R) der gebildeten Radikale geführt. Dies ist aus zwei Gründen nicht ausreichend bzw. nicht zulässig: (1) Bei der Bildung eines Radikals durch Thermolyse einer C–H-, C–C- oder allgemein C–X-Bindung (z. B. **A** \rightarrow **B**) beeinflussen auch Wechselwirkungen im Grundzustand, die sich während der Dissoziation ändern (Spannungsenthalpie, elektronische Gruppenwechselwirkung) die Aktivierungsenthalpie^[3,5,7–10]. (2) Bei vielen Radikalbildungsreaktionen, insbesondere wenn es sich um Kettenschritte handelt, liegt der Übergangszustand früh auf der Reaktionskoordinate, so daß er geometrisch und energetisch nicht mit dem schließlich daraus hervorgehenden Radikal und dessen Stabilisierung in Beziehung gesetzt werden darf^[3,4]. Die Reaktivität und ihre Beeinflussung durch Substituenten läßt sich in diesen Fällen durch die Grenzorbital-Wechselwirkungen^[11] oder, qualitativ, durch den sogenannten polaren Effekt^[3,11,12] interpretieren oder erfassen. Dies hat sogar bei der Iod-Methode, die zur Bestimmung von Bindungsenergien verwendet wird, zu Fehlern geführt^[13].

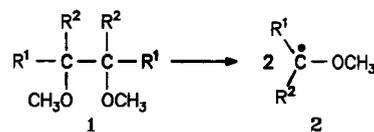


Ein besonders uneinheitliches Bild ergibt der Substituenteneinfluß von Ether-Funktionen auf die Radikalbildung in α -Stellung. Bei Reaktionen mit frühem Übergangszustand^[3], wie der Perester-Thermolyse^[14], der Autoxidation^[15] und H-Übertragungsreaktionen auf Alkoxy-Radikale^[16] führte Methoxy-Substitution zur Reaktivitätssteigerung bis zum 10⁵-fachen^[14]. Andererseits wird die Azoalkan-Thermolyse, deren Übergangszustand radikalähnlich ist^[3,4,17] durch α -Methoxy-Substitution nur um den Faktor 10 beschleunigt^[18]. In gleicher Weise ist der Effekt von α -Methoxy-Gruppen auf die Bindungsdissoziationsenergie α -ständiger C–H-Bindungen^[6,19–21] auf die quantenchemisch berechnete Radikalstabilisierungsenergie von α -Methoxyalkyl-Radikalen^[7,8], oder auf die Stabilität der Übergangszustände biradikalischer oder biradikaloider

thermischer Umlagerungen^[22] gering. Daraus folgt, daß α -Alkoxy-Gruppen die thermodynamische Stabilität von Alkyl-Radikalen nur um ca. 0–3 kcal \cdot mol⁻¹ erhöhen.

Im Widerspruch hierzu wurde die Beobachtung stereoelektronischer Effekte bei der H-Übertragung aus der α -Position von Ethern, Alkoholen und Acetalen^[23] durch große Stabilisierung von α -O-substituierten Radikalen^[24] und starke Abhängigkeit der C–H-Bindungsenergie von der Orientierung zum Heteroatom, insbesondere in Acetalen, gedeutet (stereoelektronischer Effekt^[25]). Hierfür könnten aber auch stereoelektronische Voraussetzungen der FMO-Wechselwirkung^[11] verantwortlich sein. Bei Acetalen ist außerdem ein anomerer Grundzustandseffekt^[26] auf die C–H-Bindungsstärke zu berücksichtigen.

Wir haben in den letzten Jahren die thermische Spaltung von C–C-Bindungen kinetisch und präparativ untersucht^[1,5]. Dabei gelang es, den Einfluß von Alkyl- und Aryl-Gruppen sowie einiger weiterer Substituenten S auf die Bindungsstärke in **A** quantitativ zu analysieren. Insbesondere konnte der sterische Substituenteneffekt im Grundzustand **A** und der elektronische, radikalstabilisierende Effekt von S in den Radikalen **B** separiert werden. Da polare Effekte^[3] bei dieser Reaktion keine Bedeutung haben und der anomere Effekt^[26] nur bei geminaler Disubstitution durch Alkoxy-Gruppen gefunden wird, eignet sich diese Reaktion mit Hilfe der Modellverbindungen **1** auch zur quantitativen Analyse der Stabilisierung der Radikale **2** durch die Methoxy-Gruppe.

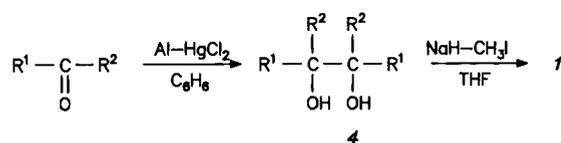


	a	b	c	d
R ¹	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃
R ²	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂
	e	f	g	
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	(CH ₃) ₃ C	

Wir berichten über die Synthese und den Zerfall einer Reihe aliphatischer Pinacoldimethylether **1** unterschiedlicher Spannung. Hierdurch wird die Analyse des sterischen Effekts auf die Zerfallsreaktion $1 \rightarrow 2$ möglich und in der Folge die des Resonanzeffekts der Methoxy-Funktion^[27].

Synthesen

Die Darstellung der Modellverbindungen **1** erfolgte durch reduktive Kupplung der Ketone **3** zu den Pinacolen **4** mit Aluminium-Amalgam in guter Ausbeute. Durch anschließende Methylierung mit Natriumhydrid und Methyljodid erhielt man die Pinacolether **1** mit 57–80% Ausb. im letzten Schritt. **1c–1e** und **1g** lagen als Diastereomergemische vor, *meso-1f* wurde aus dem reinen Diastereomer *meso-4f* erhalten. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse und Spektren, die Diastereomerenanalyse durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (s. Tab. 1 und Exp. Teil). Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale der Diastereomere sind sehr ähnlich. Bei **1c–1e** sind sowohl die α -CH₂- als auch die β -CH₃-Protonen diastereotop, was sich an den komplexen Signalen zu erkennen gibt. Die Konfigurationszuordnungen basieren allein auf dem Sauerstoff-Anisotropieeffekt, der dazu führt, daß die Signale der Protonen in α -Stellung und der Methoxy-Gruppen in der *meso*-Reihe bei niedrigerem Feld erscheinen. Die ¹³C-NMR-Signale wurden durch Spin-Echo-Experimente zugeordnet, die konfigurative Zuordnung gelang nicht (s. Exp. Teil).

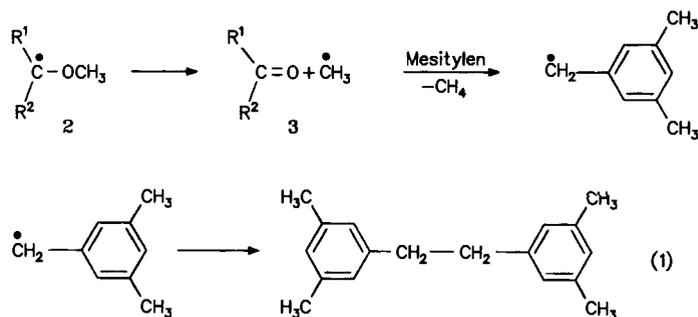


Thermolysen

Zur Klärung der Frage, ob der thermische Zerfall der Glycoldimethylether **1** spezifisch unter homolytischer Spaltung der zentralen C–C-Bindung nach Gl. (1) erfolgt, wurden 0.05–0.1 M Lösungen von **1** in Mesitylen unter N₂ in Ampullen eingeschmolzen und über 10 Halbwertszeiten erhitzt. Durch quantitative GC wurden die aus den Radikalen **2** durch Methyl-Abspaltung entstehenden Ketone **3** bestimmt. Ihre Ausb. zwischen 80–88% (s. Tab. 2) zeigt, daß der Zerfall von **1** in hoher Selektivität gemäß Gl. (1) eintritt.

Es ist bekannt^[14,16,27], daß α -Alkoxy-Radikale **2** schnell unter β -Spaltung zerfallen und daher bei den hier gewählten hohen Reaktionstemperaturen durch H-Donoren wie Mesitylen nicht abgefangen werden können. Die aus **2** abgespaltenen Methyl-Radikale reagieren mit dem Solvens unter H-Aufnahme, denn Bimesityl wurde qualitativ in allen Versuchen als weiteres Hauptprodukt festgestellt.

Die Kinetik der Thermolyse der Verbindungen **1** wurde unter N₂ mit der Ampullentechnik durch gaschromatogra-



Tab. 2. Kinetische Ergebnisse der Thermolysen der Pinacoldimethylether **1**

1	3 [%]	<i>n</i> ^[a]	ΔT [°C]	ΔH^\ddagger ^[b] $\pm \sigma$	ΔS^\ddagger ^[c] $\pm \sigma$	ΔG^\ddagger ^[b] (300 °C)	$T_{1/2}$ ^[d] [°C]
a	80	5	333.7- 369.4	53.7 ± 0.5	9.8 ± 0.8	48.1	345.6
b	86	5	318.2- 361.1	56.0 ± 0.6	15.6 ± 0.9	47.0	332.0
c[e]	85	4	309.2- 349.6	55.2 ± 0.9	14.2 ± 1.5	47.1	333.2
d[e]	83	4	366.1- 396.0	55.5 ± 1.0	9.5 ± 1.5	50.0	367.8
e[e]	84	4	365.7- 402.0	59.3 ± 0.6	12.9 ± 0.9	51.9	386.1
f[f]	83	4	303.2- 345.4	53.8 ± 0.8	12.8 ± 1.3	46.5	327.3
g[e]	88	5	146.8- 276.8	47.1 ± 0.4	22.9 ± 0.8	34.0	201.7

^[a] Anzahl der Einzelmessungen. – ^[b] In kcal · mol⁻¹. – ^[c] In e.u. – ^[d] $T_{1/2=1\text{h}}$ = Temperatur bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – ^[e] *meso*/DL-Gemisch. – ^[f] *meso*. – ^[g] Kinetik mit DSC^[29] gemessen.

Tab. 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ der aliphatischen Dimethoxyethane **1** [$\text{R}^1\text{R}^2(\text{H}_3\text{CO})\text{CC}(\text{OCH}_3)\text{R}^1\text{R}^2$]

1	Konfig.	α -CH ₃	β -CH ₃	γ -CH ₃	α -CH ₂	β -CH ₂	CH	OCH ₃
a ^[a]	-	-	0.88	-	1.63	-	-	3.10
b ^[b]	-	-	-	0.88	1.28-1.66	-	-	3.22
c ^[a]	<i>meso</i> /DL ^[c]	1.08/1.12	0.90	-	-	-	1.80-2.28	3.13/3.18
d ^[b]	<i>meso</i> /DL ^[c]	1.12/1.16	-	0.90-0.98	1.27-1.55	1.81	-	3.27/3.28
e ^[b]	<i>meso</i> /DL ^[c]	1.07	-	0.84-0.95	1.12-1.68	-	-	3.20/3.22
f ^[a]	<i>meso</i> /DL ^[c]	1.18/1.27	1.00	-	-	-	-	3.21/3.25
g ^[b]	<i>meso</i>	1.08	-	-	0.75-2.17	-	-	3.15

^[a] 90 MHz (CCl₄, TMS). – ^[b] 250 MHz (CDCl₃, TMS). – ^[c] Für die quantitative Bestimmung des Diastereomerenverhältnis siehe Exp. Teil.

phische Verfolgung der Abnahme der Konzentration von **1** mit der Zeit bestimmt^[28]. Als Solvens diente Mesitylen, dem zur Unterdrückung von induziertem Zerfall 1,1-Diphenylethen oder β -Cyanpyridin in ca. zehnfacher Konzentration wie **1** zugesetzt war. Um verlässliche Aktivierungsparameter zu erhalten, wurden kinetische Messungen über einen Bereich von 30–40°C ausgeführt. Die Aktivierungsparameter der Thermolyse von **1f** wurden durch Differential-Scanning-Kalorimetrie, wie früher beschrieben^[29], gemessen. Die in Tab. 2 angegebenen statistischen Fehler geben die Standardabweichung an. Einzelheiten finden sich in Lit.^[1b].

Der Temperaturbereich, in dem der Zerfall der Verbindungen **1** eintritt, erstreckt sich über 150°C, die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger liegen zwischen 34 und 52 kcal·mol⁻¹, der Mittelwert von ΔS^\ddagger beträgt 14 e.u. Auffällig ist die mit 23 e.u. hohe Aktivierungsentropie des Zerfalls von **1g**. Sie deutet auf eine behinderte interne Rotation in **1g**, die im Verlauf der Reaktion nachläßt.

Kraftfeldrechnungen

Um den Anteil der sterischen Beschleunigung bei der Thermolyse von **1** zu ermitteln, wurden die Spannungsenthalpien H_s von **1** berechnet (Tab. 3). H_s entspricht der Überschußenergie von **1**, d. h. der Differenz der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ und des ungespannten Referenzwertes, der mit Gruppeninkrementen für Alkyl-Gruppen^[30] und Alkoxy-Gruppen^[26d] definiert wird. $\Delta H_f^0(g)$ wurde mit dem MM2-Kraftfeld von Allinger^[31] berechnet mit Erweiterung zur Berechnung von Ethern^[32]. Die Gruppeninkremente zur Berechnung von $\Delta H_f^0(g)$ wurden neu optimiert (s. Exp. Teil). Wesentlich war dabei der Test des verwendeten Kraftfeldes an hochverzweigtem Dimethoxyethanen durch Vergleich mit einer Kristallstrukturanalyse^[33] und insbesondere mit experimentell bestimmten $\Delta H_f^0(g)$ -Werten^[34]. Es erwies

Tab. 3. Bildungsenthalpien und Spannungsenthalpien der Pinacol-dimethylether **1** in der Vorzugskonformation nach Kraftfeldrechnung [kcal·mol⁻¹]^[30,31]

1		Konformation[a]	$\Delta H_f^0(g)$	H_s
a	-	gauche	-119.98	16.2
b	-	anti	-141.20	15.4
c	<i>meso</i>	anti	-122.07	18.0
	DL	anti	-122.18	17.9
d	<i>meso</i>	anti	-137.10	13.2
	DL	anti	-135.56	14.8
e	<i>meso</i>	anti	-151.62	9.0
	DL	anti	-150.22	10.4
f	<i>meso</i>	anti	-132.19	18.4
g	<i>meso</i>	anti	-120.73	35.7
	DL	gauche	-119.96	36.5

[a] Konformation an der zentralen C–C-Bindung, charakterisiert durch die Stellung der OCH₃-Reste zueinander.

sich^[34], daß die experimentellen Daten gut reproduziert wurden und damit das EFF-Verfahren auf die Verbindungen **1** angewandt werden kann. Zweifel hinsichtlich der Behandlung der vicinalen Ether-Funktionen^[35] in diesem Verfahren sind damit beseitigt.

Nach den Berechnungen ergaben sich die in der Abb. 1 dargestellten Vorzugskonformationen mit den in Tab. 3 enthaltenen Bildungsenthalpien und Spannungsenthalpien. Die Diastereomeren unterscheiden sich in ihrer Energie nur sehr wenig. Wichtige Strukturdaten von **1** in den jeweiligen Vorzugskonformationen sind in Tab. 4 aufgelistet. Typisch ist wieder die strukturelle Verzerrung wie in anderen sechsfach substituierten Ethanen^[36]. Mit zunehmender Gruppengröße und zunehmender Spannung wird die zentrale Bindung gedehnt.

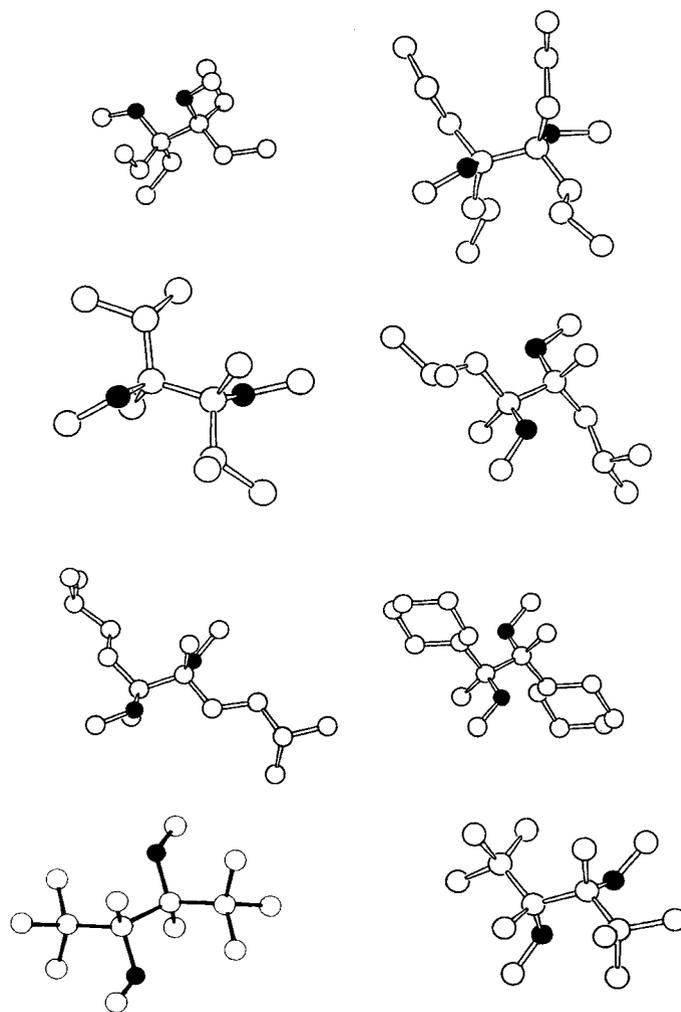


Abb. 1. Vorzugskonformation der Dimethoxyethane **1a–g** nach Kraftfeldrechnung (Zeilenweise von links oben: **1a**, **1b**, *meso-1c*, *meso-1d*, *meso-1e*, *meso-1g*, *meso-1f* und DL-**1f**)

Allerdings entspricht diese Deformation nur einem Bruchteil der Gesamtspannung^[36]. Die Aufweitung des C_q–C_α–C- und C_q–O–C-Winkels ist ebenfalls für diesen Strukturtyp charakteristisch. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die zwei vicinalen Methoxy-Gruppen am Ethan etwas

Tab. 4. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der Pinacoldimethylether **1** nach Kraftfeldrechnungen mit dem MM2-Kraftfeld^[30,31]

1	Punktgruppe	C _q -C _q	Bindungslängen [pm]			Bindungswinkel [°]			Torsionswinkel [°]	
			C _q -C _α C _q -C _{α'}	C _q -C _β C _q -O	C _q -C _q -C _α C _q -C _q -C _{α'}	O-C _q -C _q C _α -C _q -C _{α'}	O-C _q -C _α C _α -C _β -C _γ	O-C _q -C _q -O C _α -C _q -C _q -C _α	C-O-C _q -C _q C _q -C _α -C _β -C _γ	
a	-	C ₂	160.5 156.2 155.9	153.9 143.7	109.7 112.7	104.7 110.3	110.7 -	45 46	171 -	
b	-	C ₂	160.0 156.3 156.5	154.3 143.5	113.1 111.7	106.1 108.1	107.8 111.8	169 171	163 -	
c	meso	C ₁	160.3 157.7 155.5	154.6 143.8	117.3 109.6	105.5 107.3	108.0 -	177 178	160 -	
	DL	C ₂	159.7 157.3 155.4	154.8 143.9	113.9 110.6	106.5 108.1	106.6 -	174 45	115 -	
d	meso	C ₁	159.4 156.4 154.9	154.5 143.1	109.2 109.8	106.6 108.5	109.3 -	169 169	177 152	
	DL	C ₂	159.4 156.2 155.1	154.6 143.6	111.3 112.1	108.2 106.1	105.5 -	177 53	101 175	
e	meso	C ₁	159.0 155.9 155.2	154.0 143.4	113.9 111.2	105.0 108.9	109.3 114.2	169 172	177 174	
	DL	C ₂	159.4 156.3 155.1	154.1 143.6	110.5 111.4	108.5 107.4	105.5 113.9	175 50	172 171	
f	meso	C _i	161.0 158.2 155.2	- 143.8	111.6 108.5	105.6 111.5	109.5 -	180 180	158 -	
g	meso	C _i	164.0 161.8 155.1	155.3 143.5	117.9 107.6	103.7 108.2	107.7 -	180 180	151 -	
	DL	C ₂	165.1 161.4 154.9	156.0 144.3	117.2 110.7	103.9 107.0	106.3 -	46 172	139 -	

mehr Spannung erzeugen, als zwei Methyl-Gruppen, jedoch weniger als zwei Ethyl-Gruppen (vgl. Lit.^[36]). Der von den Methoxy-Resten ausgehende sterische Druck entspricht damit Größe und Form dieser Reste.

Diskussion

Die Zerfallsneigung von **1** soll an den freien Aktivierungsenthalpien der Dissoziation (ΔG^\ddagger) bei einer mittleren Meßtemperatur (300 °C) diskutiert werden^[5].

Zieht man ΔG^\ddagger -Werte bei einer anderen Temperatur (z. B. 25 °C) heran, so erhält man vergleichbare Resultate, weil die Meßergebnisse einer isokinetischen Beziehung genügen:

$$\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C}) = 12.5(\pm 2.1) - 0.81(\pm 0.05)\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$$

Weiterhin sollen sich in den ΔG^\ddagger -Werten Nichtpotential-Effekte der Substituenten weitgehend kompensieren (Kompensationseffekt^[37]). Solche Einflüsse der Substituenten auf ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger infolge der sich im Reaktionsverlauf ändernden Flexibilität geben sich an der Variation der Aktivierungsentropien zu erkennen [z. B. $\Delta S^\ddagger(\mathbf{1g}) = 23$ e.u., bei einem Mittelwert der Serie von $\Delta S^\ddagger = 14$ e.u.].

Es besteht, wie früher in anderen Serien festgestellt^[5], ein linearer Zusammenhang zwischen der Zerfallsneigung ΔG^\ddagger und der Spannungsenthalpie H_s von **1**:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 58.6(\pm 0.7) - 0.68(\pm 0.04)H_s$$

($r = -0.992; n = 7$) **1a-g**

In Abb. 2 sind die beiden Größen ΔG^\ddagger und H_s gegeneinander aufgetragen und zusätzlich die früher erhaltene^[5] ana-

loge Korrelationsgerade der Thermolyse der Hexaalkylethane (C_q-C_q -Alkane) mit eingezeichnet.

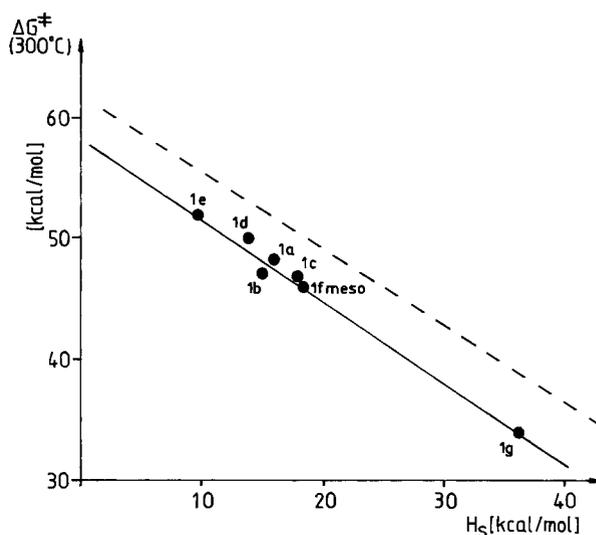


Abb. 2. Zusammenhang zwischen $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$ der Thermolyse-reaktion und der Grundzustandsspannung H_s der Dimethoxyethane **1** im Vergleich zur analogen Korrelation der Hexaalkylethane **5** (gestrichelt)

Der Einfluß der Spannungsenthalpie auf die Zerfallsneigung ist in beiden Serien nur leicht unterschiedlich, die Steigung der C_q-C_q -Alkan-Geraden beträgt^[5] -0.63 :

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 62.1(\pm 0.7) - 0.63(\pm 0.03)H_s$$

($r = -0.987; n = 13$)

Der Abstand der beiden Geraden voneinander entspricht der Beschleunigung des Zerfalls der Dimethoxyethane im Vergleich zu den C_q-C_q -Alkanen. Bei einer mittleren Spannungsenthalpie $H_s = 18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt dieser Abstand $\Delta G^\ddagger = 4.4 (\pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

In der Serie der Hexaalkylethane ermittelten wir zudem die bei der Reaktion freiwerdende Spannung, die Dissoziationsspannung D_s [$D_s = H_s(\text{Dimer}) - 2H_s(\text{Radikal})$]; H_s der Radikale berechneten wir wieder mit Kraftfeldrechnung. Die Beziehung zwischen D_s und ΔG^\ddagger (300°C) besitzt eine größere Steigung^[5]:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 62.2(\pm 1.1) - 0.72(\pm 0.05)D_s \\ (r = -0.981; n = 10) C_q-C_q\text{-Alkane}$$

Ermittelt man die Spannungsenergie der α -Methoxy-Radikale **2** nach dem gleichen Rechenverfahren (s. Exp. Teil) so kann man die analoge Beziehung für die Thermolyse von **1** aufstellen:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 58.5(\pm 0.9) - 0.74(\pm 0.05)D_s \\ (r = -0.988; n = 7) \mathbf{1a-g}$$

Die Differenz zwischen diesen beiden Korrelationsgeraden beträgt $\Delta G^\ddagger = 4.0 (\pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ist also identisch mit der Differenz aus den H_s -Korrelationen.

Berücksichtigt man die unterschiedlichen mittleren ΔS^\ddagger -Werte (14 bzw. 17.2^[5] e.u.) in beiden Serien, so ergibt sich eine Enthalpiedifferenz von $\Delta H^\ddagger = 3.1 (\pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (H_s -Korrelation) bzw. $\Delta H^\ddagger = 2.9 (\pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D_s -Korrelation). Für jedes entstehende α -Methoxyalkyl-Radikal **2** entspricht dies also einer Verminderung der Aktivierungsenthalpie um $1.5 (\pm 0.4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um einen vergleichbaren Betrag vermindert sich die Reaktionsenthalpie^[5]. Durch eine α -Methoxy-Gruppe erfährt also ein Alkyl-Radikal nur eine recht geringe Zusatzstabilisierung von $1-2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu einer Alkyl-Gruppe. Auch für die OH-Gruppe wurde ein ähnlich geringer Stabilisierungseffekt von ca. $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf ein Alkyl-Radikal angege-
ben^[38].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg für die Finanzierung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Wörth für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. D. Hunkler für die NMR-Spektren und Herrn E. Hickel für die DSC-Messungen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: 90 MHz, Varian EM 390; 250 MHz, Bruker WM, 250. – ¹³C-NMR: 20.15 MHz, Bruker WP 80; innerer Standard TMS. – MS: Finnigan MAT 44S. – DSC: Kalorimeter DSC-2C, Perkin-Elmer in Verbindung mit PC CBM 8032, Commodore.

3,4-Diethylhexan-3,4-diol^[39] (**4a**): 32.0 g (1.20 mol) Aluminium-Pulver wurden in 250 ml absol. Benzol aufgeschlämmt, 180 g (2.09 mol) Diethylketon und 10.0 g (0.04 mol) HgCl₂ zugegeben und 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von ca. 250 ml Wasser wurde nochmals 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit je 150 ml Ether dreimal extrahiert, die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Normaldruck wurde der gelbliche Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Das hochviskose Öl wurde nach wenigen Tagen fest; Ausb. 131 g (72%). – Schmp. 28°C (Lit.^[40] 27–28°C). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 0.73$ (t, 12H, CH₃), 1.40 (q, 8H, CH₂), 2.47 (s, 2H, OH).

4,5-Dipropyloctan-5,6-diol^[39] (**4b**): 16.0 g (0.60 mol) Aluminium-Pulver und 5.00 g (0.02 mol) HgCl₂ wurden in 150 ml absol. Benzol mit 115 g (1.01 mol) Di-*n*-propylketon umgesetzt und aufgearbeitet wie für **4a** beschrieben; Ausb. 74.2 g (64%). – Schmp. 78°C (Lit.^[41] 68°C). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (m, 12H, CH₃), 1.24–1.58 (m, 16H, CH₂), 1.89 (s, 2H, OH).

meso- und *DL*-2,3,4,5-Tetramethylhexan-3,4-diol^[39] (**4c**): 18.0 g (0.67 mol) Aluminium-Pulver und 5.00 g (0.02 mol) HgCl₂ wurden in 150 ml absol. Benzol mit 100 g (1.16 mol) Isopropylmethylketon umgesetzt und aufgearbeitet wie oben beschrieben. Das bei der Reaktion angefallene *meso*/*DL*-Diastereomerenmisch wurde nicht getrennt; Ausb. 33.6 g (33%). – Sdp. 112–115°C/1.4 Torr (Lit.^[42] 80–88°C). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.92$ (d, 12H, CH₃), 1.07 (s, 6H, CH₃), 1.76–2.20 (m, 2H, CH), 2.28 (s, 2H, OH).

meso- und *DL*-2,4,5,7-Tetramethyloctan-4,5-diol^[39] (**4d**): 16.0 g (0.60 mol) Aluminium-Pulver und 6.00 g (0.02 mol) HgCl₂ wurden in 150 ml absol. Benzol mit 100 g (1.00 mol) Isobutylmethylketon umgesetzt und aufgearbeitet wie oben beschrieben. Das angefallene *meso*/*DL*-Diastereomerenmisch wurde nicht getrennt; Ausb. 47.3 g (47%). – Sdp. 103–108°C/0.2 Torr (Lit.^[43] Schmp. 37–38°C). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (2 d, 12H, CH₃), 1.01 (d, 12H, CH₃), 1.13 (s, 6H, CH₃), 1.14 (s, 6H, CH₃), 1.21–1.46 (m, CH, *meso* und *DL*), 1.77–1.96 (m, CH₂, *meso* und *DL*), 2.13 (s, 2H, OH).

meso- und *DL*-2,5,6,9-Tetramethyldecan-5,6-diol^[39] (**4e**): 16.0 g (0.60 mol) Aluminium-Pulver und 7.00 g (0.03 mol) HgCl₂ wurden in 150 ml absol. Benzol mit 114 g (1.00 mol) Isoamylmethylketon umgesetzt und wie beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 32.0 g (28%). – Sdp. 103–108°C/1 Torr (Lit.^[44] 268°C). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (m, CH₃, *meso* und *DL*), 1.08 (s, CH₃, *meso* und *DL*), 1.17–1.60 (m, CH, CH₂, *meso* und *DL*), 2.60 (s, OH, *meso* und *DL*).

meso- und *DL*-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan-3,4-diol (**4g**): 10.0 g (0.37 mol) Aluminium-Pulver und 3.00 g (0.01 mol) HgCl₂ wurden in 120 ml absol. Benzol mit 60.0 g (0.60 mol) *tert*-Butylmethylketon wie üblich umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde zusätzlich 30 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte ein nicht trennbares Diastereomerenmisch; Ausb. 1.60 g (2.6%). – Schmp. 84–88°C (Lit.^[45] 80°C). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 1.02$ (s, 18H, CH₃), 1.06 (s, 18H, CH₃), 1.25 (s, 6H, CH₃), 1.26 (s, 6H, CH₃), 1.48 (s, 2H, OH), 1.93 (s, 2H, OH).

meso-2,3-Dicyclohexylbutan-2,3-diol (**4f**): 5.00 g (0.02 mol) *meso*-2,3-Diphenylbutan-2,3-diol^[46] wurden in einem Autoklaven mit 500 mg Rhodium auf Al₂O₃ in Methanol/Eisessig (20:1) bei 300 atü 24 h auf 185°C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte keine Signale aromatischer Protonen bei $\delta = 7-8$. Das Filtrat wurde mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung versetzt, dreimal mit Wasser gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein weißer Feststoff zurück, der aus Petrolether (Siedebereich 30–50°C)/Ether (5:1) umkristallisiert wurde; Ausb. 4.10 g (78%). – Schmp. (*meso*-**4f**) 124–126°C (Lit.^[46] 127°C). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 1.47$ (s, 6H, CH₃), 2.12 (s, 2H, OH), 1.10 und 1.53–2.12 (m, 22H, *c*-C₆H₁₁).

Glycoddimethylether 1

3,4-Diethyl-3,4-dimethoxyhexan^[47] (**1a**): 3.00 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden unter N₂ in 80 ml absol. THF suspendiert, unter Rühren auf 45–50°C erwärmt und mit 10.0 ml (0.14 mol) Methyljodid versetzt. Innerhalb von ca. 30 min wurden anschließend 5.00 g (27.7 mmol) 3,4-Diethylhexan-3,4-diol (**4a**) in 10 ml absol. THF zugetropft. Nach ca. 14stdg. Rühren bei 50°C wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert, wobei das während der Reaktion ausgefallene Natriumjodid in der wäßrigen Phase in Lösung ging. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Normaldruck blieb ein gelbliches Öl zurück, das im Ölpumpenvakuum über eine ca. 20 cm hohe Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert wurde; Ausb. 3.20 g (57%). — Sdp. 65°C/0.4 Torr. — GC (Kapillarsäule SE 30, 25 m, 170°C, Injektortemperatur 240°C): Reinheit 97%. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.88 (t, 12 H, CH₃), 1.63 (q, 8 H, CH₂), 3.10 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₂H₂₆O₂ (202.3) Ber. C 71.30 H 12.87 Gef. C 71.67 H 12.82

4,5-Dimethoxy-4,5-dipropyloctan^[47] (**1b**): 3.00 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden in 80 ml absol. THF mit 10.0 ml (0.14 mol) Methyljodid und 7.00 g (30.4 mmol) 4,5-Dipropyloctan-5,6-diol (**4b**) wie beschrieben umgesetzt; Ausb. 4.60 g (59%). — Sdp. 74–75°C/0.4 Torr. — GC (Stahlsäule SE 30, 15%, 2 m, 160°C, Injektortemperatur 220°C): Reinheit 99%. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 12 H, CH₃), 1.28–1.66 (m, 16 H, CH₂), 3.22 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₆H₃₄O₂ (258.4) Ber. C 74.42 H 13.28 Gef. C 74.10 H 13.66

meso- und DL-2,3,4,5-Tetramethyl-3,4-dimethoxyhexan^[47] (**1c**): 3.00 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden in 80 ml absol. THF mit 10.0 ml (0.14 mol) Methyljodid und 5.00 g (28.7 mmol) 2,3,4,5-Tetramethylhexan-3,4-diol (**4c**) wie oben beschrieben umgesetzt. Das gebildete Diastereomerenmischung wurde nicht getrennt; Ausb. 3.90 g (67%). — Sdp. 113–118°C/1.4 Torr. — GC (Kapillarsäule SE 30, 25 m, 160°C, Injektortemperatur 240°C): R_t = 2.7 bzw. 2.9 min; Reinheit 93%. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.90 (m, CH₃, meso und DL), 1.08 (s, 6 H, CH₃), 1.12 (s, 6 H, CH₃), 1.80–2.28 (m, CH, meso und DL), 3.13 (s, 6 H, OCH₃), 3.18 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₂H₂₆O₂ (202.3) Ber. C 71.28 H 12.87 Gef. C 70.89 H 13.26

meso- und DL-2,4,5,7-Tetramethyl-4,5-dimethoxyoctan^[47] (**1d**): 3.00 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden in 80 ml absol. THF mit 10.0 ml (0.14 mol) Methyljodid und 5.00 g (24.7 mmol) 2,4,5,7-Tetramethyloctan-4,5-diol (**4d**) wie üblich umgesetzt und aufgearbeitet. Das bei der Reaktion angefallene Diastereomerenmischung wurde nicht getrennt; Ausb. 4.10 g (72%). — Sdp. 58–62°C/0.2 Torr. — GC (Kapillarsäule SE 30, 25 m, Ofentemperatur 160°C, Injektortemperatur 240°C): R_t = 3.6 bzw. 3.7 min; Reinheit 99%. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.90–0.98 (m, CH₃, meso und DL), 1.12 (s, 6 H, CH₃), 1.16 (s, 6 H, CH₃), 1.27–1.55 (m, CH₂, meso und DL), 1.81 (m, CH, meso und DL), 3.27 (s, 6 H, OCH₃), 3.28 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₄H₃₀O₂ (230.4) Ber. C 73.04 H 13.04 Gef. C 72.74 H 12.60

meso- und DL-2,5,6,9-Tetramethyl-5,6-dimethoxydecan^[47] (**1e**): 3.00 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden in 80 ml absol. THF mit 10.0 ml (0.14 mol) Methyljodid und 6.50 g (28.2 mmol) 2,5,6,9-Tetramethyldecan-5,6-diol (**4e**) wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das bei der Reaktion angefallene meso/DL-Diastereomerenmischung wurde nicht getrennt; Ausb. 5.80 g (80%). — Sdp. 81–85°C/0.5 Torr. — GC (Stahlsäule SE 30, 15%, 2 m, 160°C, Injektortemperatur 220°C): Reinheit 99%. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.84–0.95 (m, CH₃, meso und DL), 1.07 (s, CH₃, meso

und DL), 1.12–1.68 (m, CH₂, CH, meso und DL), 3.20 (s, 6 H, OCH₃), 3.22 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₆H₃₄O₂ (258.4) Ber. C 74.42 H 13.18 Gef. C 74.34 H 13.37

meso-2,3-Dicyclohexyl-2,3-dimethoxybutan^[47] (**1f**): 1.00 g (0.04 mol) Natriumhydrid wurde in 30 ml absol. THF mit 5.00 ml (0.07 mol) Methyljodid und 1.90 g (7.47 mmol) meso-2,3-Dicyclohexylbutan-2,3-diol (**4f**) wie oben beschrieben umgesetzt; Ausb. 1.40 g (66%). — Sdp. 101–102°C/0.2 Torr. — GC (Kapillarsäule SE 30, 25 m, Ofentemperatur 180°C, Injektortemperatur 240°C): Reinheit 98%. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 1.08 (s, 6 H, CH₃), 0.75–2.17 (m, 22 H, c-C₆H₁₁), 3.15 (s, 6 H, OCH₃).

C₁₈H₃₄O₂ (282.5) Ber. C 76.60 H 12.06 Gef. C 77.10 H 12.24

Tab. 5. Kinetische Untersuchung der Radikaldissoziation von **1a–f** in Mesitylen unter N₂

<i>T</i> [°C]	<i>k</i> ₁ ± σ ^[a] [10 ⁴ s ⁻¹]	± %	τ _{1/2} ^[b] [min]	HWZ ^[c]	
1a					
369.4	10.10	0.15	1.5	11.4	2.6
365.3	7.48	0.14	1.9	15.4	1.9
351.6	2.99	0.056	1.9	38.6	1.9
337.9	1.08	0.008	0.7	106.9	3.6
333.7	0.82	0.014	1.7	140.3	3.7
1b					
361.1	17.40	0.33	1.9	6.7	3.3
354.9	10.80	0.10	0.9	10.7	4.2
350.2	7.79	0.14	1.8	14.8	2.4
327.5	1.42	0.038	2.7	81.4	4.1
318.2	0.62	0.012	1.9	185.9	2.9
<i>meso</i> /DL-1c					
349.6	6.76	0.24	3.6	17.1	3.8
342.6	3.69	0.19	5.1	31.3	2.7
318.1	0.588	0.02	3.4	196.5	3.4
309.2	0.276	0.012	4.3	418.0	1.6
<i>meso</i> /DL-1d					
396.0	12.70	0.17	1.3	9.1	4.9
391.5	9.11	0.16	1.9	12.7	5.5
374.4	3.14	0.088	2.8	36.8	5.7
366.1	1.69	0.028	1.7	68.2	5.4
<i>meso</i> /DL-1e					
402.0	5.57	0.15	2.7	20.7	2.2
394.5	3.500	0.077	2.2	33.0	2.3
371.9	0.688	0.012	1.7	168.0	2.7
365.7	0.437	0.012	2.7	264.3	3.2
1f					
345.4	7.07	0.19	2.7	16.3	2.4
340.2	5.180	0.065	1.3	22.3	1.8
310.0	0.484	0.012	2.5	238.9	2.2
303.2	0.283	0.007	2.5	408.4	3.4

^[a] Standardabweichung. — ^[b] Halbwertszeit. — ^[c] Anzahl der gemessenen Halbwertszeiten.

meso- und DL-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3,4-dimethoxyhexan^[47] (**1g**): 1.00 g (0.04 mol) Natriumhydrid wurde in 30 ml absol. THF mit 5.00 ml (0.07 mol) Methyljodid und 1.00 g (4.94 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexamethylhexan-3,4-diol (**4g**) wie üblich umgesetzt. Das meso/DL-Diastereomerenmischung wurde nicht getrennt; Ausb. 0.70 g (61%). — Sdp. 100°C/0.2 Torr (Kugelrohr-Destillation). — GC (Kapillarsäule SE 30, 25 m, Ofentemperatur 160°C, Injektortemperatur 240°C): R_t = 6.1 min; Reinheit 99%. — ¹H-NMR (90 MHz,

CCl₄): $\delta = 1.00$ (s, CH₃, *meso* und DL), 1.18 (s, 6H, CH₃), 1.27 (s, 6H, CH₃), 3.21 (s, 6H, OCH₃), 3.25 (s, 6H, OCH₃).

C₁₄H₃₀O₂ (230.4) Ber. C 73.04 H 13.04 Gef. C 72.60 H 13.08

Kinetische Untersuchungen: Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls der Verbindungen **1a–f** wurde in Mesitylen als Solvens unter Zusatz von 10 mol-Äquiv. 1,1-Diphenylethen oder α -Cyanopyridin als Inhibitor mit der Ampullentechnik^[48] und gaschromatographischer Verfolgung der Eduktabnahme gemessen^[48]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem Programm KINETIK 80^[49] die Aktivierungsparameter der Eyring-Gleichung errechnet. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen finden sich in Tab. 2 und 5.

Die Kinetik der Thermolyse von **1g** wurde mit der Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimetrie^[50] gemessen. In verschraubbare Hochdruckpfännchen aus Werkzeugstahl mit eingelegtem Aluminium-Pfännchen und zusätzlicher Silber-Dichtung wurden 20 μ l einer 10proz. Lösung von **1g** in einem Mesitylen/Thiophenol-Gemisch (8:2) pipettiert. Das Referenzpfännchen enthielt die gleiche Menge an Lösungsmittel/Fänger-Gemisch. In dem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter wurden Probe und Referenz mit einer Aufheizrate von 1.25 °C/min aufgeheizt. Die Temperatur T und die Ordinate dH/dT der Meßkurve wurden in einem Tischrechner gespeichert. Es wurden 6 Messungen durchgeführt (s. Tab. 6). Mit dem Rechenprogramm DSC-KINETIK^[51] erfolgte dann die Auswertung der Daten, die in Tab. 7 zusammengestellt sind.

Tab. 6. Experimentelle Parameter der DSC-Kinetik der Thermolyse von *meso*/DL-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3,4-dimethoxyhexan (**1g**)

	Peakfläche [mcal]	Peakmax. [°C]	Meßbereich [°C]	Flächenfaktor ^[50]
1g	301.29	224.0	146.8-276.8	0.65
	499.52	223.3	146.8-276.8	0.64
	294.57	224.6	146.8-276.8	0.63
	430.83	225.6	176.8-326.8	0.64
	540.71	225.7	146.8-276.8	0.65
	196.96	223.4	146.8-276.8	0.67

Tab. 7. Eyring-Parameter der Thermolyse von *meso*/DL-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3,4-dimethoxyhexan (**1g**)

	ΔG^\ddagger_{300} [kal mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [e.u.]	$T_{\tau=1h}$ [°C]
	34.1	47.4 ± 0.3	23.2 ± 0.5	203.0
	34.0	46.2 ± 0.5	21.1 ± 0.9	200.4
	34.3	46.2 ± 0.3	20.7 ± 0.6	202.6
	33.9	47.1 ± 0.2	23.0 ± 0.3	200.5
	33.8	48.7 ± 0.1	26.2 ± 0.2	202.1
	34.0	47.2 ± 0.1	23.0 ± 0.3	201.7
Mittelwert:	34.0	47.1 ± 0.4	22.9 ± 0.8	201.7

Quantitative Produktanalysen mit GC^[52]: 0.05–0.08 M Stamm-lösungen mit Mesitylen als Lösungsmittel und zugesetztem *n*-Alkan als Standard wurden in Mikroampullen gefüllt, diese unter Reinst-N₂ zugeschmolzen und über 10 Halbwertszeiten bei Temperaturen $T_{\tau=1h}$ thermolysiert. Die Zersetzungsprodukte wurden gaschromatographisch untersucht, wobei in allen Fällen das erwartete Keton das Hauptprodukt bildete. Die Identifizierung der Produkte gelang anhand ihrer Retentionszeiten im GC (Tab. 8). Der Flächenfaktor f wurde aus je drei Eichgemischen, die das entspre-

chende Keton und einen geeigneten Standard enthielten, gaschromatographisch nach folgender Formel bestimmt:

$$f = (g_{\text{Produkt}} \cdot F_{\text{Stand}}) / (F_{\text{Produkt}} \cdot g_{\text{Stand}})$$

Tab. 8. Produktanalysen der Thermolysen der Dimethoxyethane $R^1R^2(CH_3O)CC(OCH_3)R^1R^2$

1	3 ^[a]	mol/mol 1 ± σ ^[b]	Standard	f ^[c] ± σ ^[b]
a	a	1.60 ± 0.17	<i>n</i> -Nonan	1.44 ± 0.01
b	b	1.71 ± 0.04	<i>n</i> -Nonan	1.30 ± 0.01
c ^[e]	c	1.70 ± 0.10	<i>n</i> -Octan	1.76 ± 0.13
d ^[e]	d	1.66 ± 0.15	<i>n</i> -Decan	1.24 ± 0.10
e ^[e]	e	1.67 ± 0.07	<i>n</i> -Nonan	1.27 ± 0.02
f ^[d]	f	1.66 ± 0.08	<i>n</i> -Undecan	1.98 ± 0.01
g ^[e]	g	1.76 ± 0.06	Cyclooctan	1.44 ± 0.05

^[a] Restlicher Produktanteil: Bimesitylen (10–13%). — ^[b] Standardabweichung von 3 Bestimmungen. — ^[c] f = Flächenfaktor. — ^[d] *meso*. — ^[e] *meso*/DL-Gemisch.

Tab. 9. Sterische Energien (SE), Spannungsenthalpien (H_s) der Radikale **2** aus Kraftfeldrechnung [kcal · mol⁻¹]

2	SE	n ^[a]	H_s
a	5.11	3	0.94
b	6.15	5	0.10
c	4.63	2	0.59
d	5.27	3	0.43
e	6.35	4	0.60
f	6.21	2	1.64
g	10.00	2	1.73
h	2.57	0	≡ 0.0

^[a] Anzahl der nichtterminalen Bindungen, für die jeweils $ROT = 0.36$ kcal · mol⁻¹ addiert wurde^[31].

Kraftfeldrechnungen: Die Konformationsanalyse von **1a–g** wurde mit dem MM2-Programm^[32b] durchgeführt, indem die Struktur der wichtigsten Rotamere durch Energieminimierung errechnet wurde. Ausgewählte Strukturdaten der Vorzugskonformationen (s. Abb. 1) sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die nach der energetischen Abfolge nächst höheren Rotamere besaßen durchweg eine um 0.5–1 kcal · mol⁻¹ höhere Energie^[52]. Zur Berechnung von $\Delta H_f^\ddagger(g)$ wurden zunächst die verwendeten Inkremente optimiert durch Anpassung an die experimentellen $\Delta H_f^\ddagger(g)$ -Werte^[53] von Dimethylether, Ethylmethylether, Diethylether, Isopropylmethylether, Diisopropylether, *tert*-Butylisopropylether, Di-*tert*-Butylether, *tert*-Butylmethylether und 1,2-Diethoxyethan. Es ergaben sich^[52] für die C–O-Bindung –16.303 kcal · mol⁻¹ und für die Verzweigungsinkremente (structural feature^[31]) O-Methyl 0.169, O-Iso –5.568 und O-Neo –4.889 kcal · mol⁻¹. Das Inkrement für vicinale Ether und für Glycole O–C–C–O (–1.210 kcal · mol⁻¹) wurde ebenfalls verändert. Die Zahl der Bindungen mit freier Rotation, für die jeweils ein Beitrag von 0.36 kcal · mol⁻¹^[31] addiert werden muß, um $\Delta H_f^\ddagger(g)$ zu erhalten, wurden wie folgt festgesetzt: $n = 7$ (**1a**), 6

(1b), 4 (1c), 6 (1d), 8 (1e), 2 (1f und 1g). Die Spannungsenthalpie H_s wurde nicht nach Allingers Verfahren^[31] sondern mit spannungsfreien Gruppeninkrementen^[30,26d] ermittelt.

Die Strukturen der Radikale **2** wurden ebenfalls mit dem MM2-Programm berechnet. Verwendet wurden die früher publizierten Kraftfeldparameter für Alkyl- und Benzyl-Radikale^[29], ergänzt mit dem Torsionsparameter C–C–O–C ($V_1 = 0$, $V_2 = 1.4$, $V_3 = 0.5$), dem Bindungsparameter C–O ($I_0 = 1.355$, $k = 6.0$) und dem Winkelparameter C–C–O ($\Theta_0 = 116$, $k = 0.45$). Aus den erhaltenen sterischen Energien wurden direkt die Spannungsenthalpien errechnet durch Verwendung eines Referenzwerts aus spannungsfreiem **2h** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) (s. Tab. 9).

- [1] [1a] 10. Mitteilung: J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1191. — [1b] Aus der Dissertation von H. Birkhofer, Univ. Freiburg, **1986**.
- [2] H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1986**, *189*, 199.
- [3] C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 830.
- [4] C. Rüchardt, *Mechanismen radikalischer Reaktionen*, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 247, Westdeutscher Verlag, Opladen **1975**.
- [5] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Topics Curr. Chem.* **1986**, *130*, 1.
- [6] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736 und frühere Publikationen.
- [7] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062.
- [8] G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, *J. Mol. Struct.* **1991**, *234*, 303 und frühere Publikationen.
- [9] K. B. Clark, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9363.
- [10] R. A. Jackson, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6777.
- [11] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, S. 213ff.
- [12] Für ein frühes Beispiel siehe: P. D. Bartlett, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1753.
- [13] J. A. Seetula, J. J. Russell, D. Gutmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *114*, 1347.
- [14] C. Rüchardt, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1966**, *6*, 251; C. Rüchardt, H. Böck, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 577; C. Rüchardt, I. Mayer-Ruthardt, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 593.
- [15] [15a] C. Rüchardt, *Free Radical Res. Commun.* **1987**, *2*, 197. — [15b] K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 1. — [15c] *Adv. Chem. Ser.* **1986**, *75*. — [15d] J. A. Howard, *Adv. Free-Radical Chem.* **1972**, *4*, 49. — [15e] W. G. Lloyd, *Methods Free-Radical Chem.* **1973**, *4*, 1.
- [16] S.: D. C. Nonhebel, J. C. Walton, *Free Radical Chemistry*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1974**, S. 361–364, und zitierte Lit.
- [17] Siehe z.B.: C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner, E. Schacht, *Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, *23rd*, vol. 4, Special Lectures Butterworths, London, **1971**, S. 223; siehe auch: M. Schmittel, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2750; P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99.
- [18] W. Timberlake, A. W. Garner, M. L. Hodges, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *309*.
- [19] Die C–H-Bindungsenergie in Dimethylether wurde zu 93.3 kcal · mol⁻¹[20a], 94.5 kcal · mol⁻¹[21], 95.1 kcal · mol⁻¹[18], bestimmt im Vergleich zu 98 kcal · mol⁻¹ für Ethan^[21b], siehe auch: T. J. Burke, M. Majewski, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2218.
- [20] [20a] R. F. Cruickshank, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* **1969**, *1*, 381. Dieser Wert wurde durch die Iod-Methode (s. Lit.^[13,20b]) bestimmt, die womöglich nicht von der Wirkung polarer Effekte frei ist. Dies würde zu geringe C–H-Bindungen vortäuschen. — [20b] D. F. McMillan, D. M. Golden, *Ann. Rep. Phys. Chem.* **1982**, *493*.
- [21] [21a] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1984**, *58*, 113. — [21b] O. Kondo, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* **1984**, *16*, 949.
- [22] M. Dollinger, W. Henning, W. Kirmse, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2309; W. Kirmse, P. Sandkühler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1394*; B. Kirmse, R. Kühr, H.-R. Muranowski, F. Scheidt, V. Ullrich, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1272.
- [23] [23a] V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 609. — [23b] A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 615. — [23c] Siehe auch: D. Griller, J. A. Howard, P. R. Marriott, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 619. — [23d] B. Giese, J. Dupuis, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1349. — [23e] B. Giese, K. S. Gröniger, T. Witzel, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 233.
- [24] [24a] F. Bernardi, N. D. Epitotis, W. Cherry, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 469. — [24b] F. Volatron, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1502.
- [25] Siehe auch: G. W. Burton, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 194; J. Dupuis, B. Giese, D. Ruegge, H. Fischer, H. G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 896.
- [26] [26a] A. G. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects of Oxygen*, Springer Verlag, Berlin, **1983**. — [26b] H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 573. — [26c] H. Birkhofer, J. Hädrich, J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt in Lit.^[2], S. 27. — [26d] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 320.
- [27] Vorläufige Mitteilung erster Ergebnisse: H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 195.
- [28] Siehe z.B.: W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, H.-J. Linder, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3303.
- [29] A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 713.
- [30] P. von Ragué Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377.
- [31] [31a] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127. — [31b] N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399.
- [32] [32a] N. L. Allinger, D. Y. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6798. — [32b] H. Dodziuk, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2811.
- [33] Kristallstruktur von meso-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan: K. Peters, H.-G. von Schnering, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [34] B. Dogan, H.-D. Beckhaus, H. Birkhofer, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1365.
- [35] U. Burkert, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1945.
- [36] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1985**, *92*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 529.
- [37] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., J. Wiley, New York, **1976**.
- [38] J. S. Lomas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 73; J. S. Lomas, S. Briand, D. Fain, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 166.
- [39] [39a] J. H. Stocker, D. H. Kesu, *J. Org. Chem.* **1968**, *31*, 3755. — [39b] T. Matsuura, Y. Kelaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2483.
- [40] R. Adams, E. W. Adams, *Org. Synth.* **1925**, *5*, 87.
- [41] C. M. Kurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *161*, 205.
- [42] L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5950.
- [43] M. Kolobielski, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1954**, 1409.
- [44] W. Rohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1878**, *190*, 311.
- [45] T. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1881**, *39*, 468.
- [46] R. Kuhn, H. J. Haas, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *611*, 57.
- [47] C. A. Brown, D. Barton, *Synthesis* **1974**, 434.
- [48] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369.
- [49] W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1042.
- [50] E. Koch, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 225.
- [51] [51a] Rechenprogramm: E. Hickel, H.-D. Beckhaus, M. Schmittel. — [51b] M. Schmittel, Dissertation, Univ. Freiburg, **1985**, S. 187.
- [52] H. Birkhofer, Dissertation, Univ. Freiburg, **1986**.
- [53] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1970**.

[259/92]